



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**SYNTÉZA POKROČILÝCH INTERMEDIÁTŮ NA
BÁZE PARA-BIS (2-THIENYL) FENYLENU S
ZABUDOVANÝM ADAMANTANOVÝM SKELETOM.
VPLYV INTRAMOLEKULÁRNÝCH VODÍKOVÝCH
VÄZIEB NA FOTOIZOMERIZÁCIU.**

SYNTHESIS OF ADVANCED ADAMANTANE CONTAINING INTERMEDIATES BASED ON PARA-BIS (2-THIENYL) PHENYLENE. INFLUENCE OF INTRAMOLECULAR HYDROGEN BONDS ON PHOTOISOMERIZATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Dominik Veselý

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1525/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Bc. Dominik Veselý**
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **doc. Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Syntéza pokročilých intermediátů na báze para-bis (2-thienyl) fenylenu so zabudovaným adamantanovým skeletem. Vplyv intramolekulárných vodíkových väzieb na fotoizomerizáciu.

Zadání diplomové práce:

Cieľom práce je spracovanie literárnej rešerše aktuálneho stavu problematiky. Optimalizácia zavedenia karbonylovej funkcie do para-bis (2-thienyl) fenylenuového skeletu. Verifikácia, syntéza a charakterizácia vybraných typov imínov. Štúdium intramolekulárných vodíkových väzieb na fotoizomerizáciu.

Termín odevzdání diplomové práce: 28.5.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Dominik Veselý
student(ka)

doc. Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Predkladaná diplomová práca popisuje štúdium a následnú syntézu pokročilých organických štruktúr s potenciálnym využitím v oblasti organickej elektroniky a predovšetkým molekulárných fotospínačov. V teoretickej časti sú najprv bližšie popísané najpoužívanejšie konvenčné typy molekulárných fotospínačov, pri čom je kladený dôraz najmä na vplyv štrukturálnych modifikácií na vlastnosti a uplatnenie výsledných derivátov. Ďalší úsek je venovaný štúdiu donor-akceptorných systémov, ako základných stavebných blokov pre prípravu pokročilých derivátov a diskutované sú aj možnosti derivatizácie s cieľom dosiahnuť zlepšenie fyzikálno-chemických vlastností týchto zlúčenín. Na záver sú prezentované moderné syntetické metódy prípravy nových materiálov pre organickú elektroniku. Na túto sekciu plynule nadväzuje experimentálna časť práce, v ktorej boli navrhnuté a následne aj pripravené 4 nové imínové deriváty s dodecylovým, respektíve adamantyl-etylovým postranným reťazcom.

ABSTRACT

This diploma thesis describes study and onward synthesis of advanced organic structures with potential application in the field of organic electronics and, in particular, molecular photoswitches. In the theoretical part of the thesis are closely described most commonly used conventional molecular photoswitches with special attention to the influence of the structural modifications on properties and applications of the given derivatives. Next passage is dedicated to study of donor-acceptor systems, as fundamental building blocks for synthesis of advanced derivatives. The possibilities of derivatization with a goal of improving the physicochemical properties of these compounds are also discussed. In the final chapter are proposed modern synthetic methods for preparation of novel materials for organic electronics. This section is connected with an experimental part, where are designed and consequently synthesised 4 novel imine derivatives with dodecyl and adamantyl-ethyl side chain.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Molekulárne fotospínače, fotoizomerizácia, organické polovodiče, adamantán, imíny

KEYWORDS

Molecular photoswitches, photoisomerisation, organic semiconductors, adamantane, imines

VESELÝ, Dominik. *Syntéza pokročilých intermediátov na báze para-bis (2-thienyl) fenylenu so zabudovaným adamantanovým skeletom. Vplyv intramolekulárnych vodíkových väzieb na fotoizomerizáciu*. Brno, 2021. Dostupné taktiež z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131034>. Diplomová práca. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. 82 s. Vedúci práce doc. Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť použitá na komerčné účely iba so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
Bc. Dominik Veselý

POĎAKOVANIE

Ďakujem doc. Ing. Jozefovi Krajčovičovi, Ph.D. za jeho odborné vedenie, cenné rady a venovaný čas. Ďalej sa chcem poďakovať kolegom z laboratória organickej chémie za vytvorenie skvelého kolektívu, v ktorom je skutočne radosť pracovať. Osobitne ďakujem konzultantovi Ing. Jánovi Jančíkovi za venovaný čas, ochotu a pomoc. Ďakujem aj Fakulte chemickej za vytvorenie podmienok na realizáciu experimentálnej časti práce. V neposlednom rade patrí obrovské ďakujem mojej rodine a priateľom za ich neustálu podporu počas celého štúdia, bez vás by som to nedokázal!

OBSAH

1 ÚVOD	8
2 TEORETICKÁ ČASŤ	9
2.1 Molekulárne fotospínače	9
2.1.1 Molekulárny dizajn fotospínačov.....	10
2.1.1.1 Azobenzény.....	11
2.1.1.2 Spiropyrány.....	13
2.1.1.3 Diaryletény.....	15
2.1.2 Molekulárne motory.....	17
2.1.2.1 Protónový prenos.....	19
2.2 Organické polovodiče.....	20
2.2.1 Modulácia hladín HOMO a LUMO.....	21
2.2.2 D–A–D stavebné bloky.....	23
2.2.3 Para-bis(2-thienyl)fenylén	26
2.2.3.1 Substitúcie na fenyλέne.....	26
2.2.3.2 Substitúcie na tioféne.....	28
2.2.4 Syntéza s využitím cross-kaplingových reakcií	31
2.2.4.1 Kumada cross-kapling	32
2.2.4.2 Stille cross-kapling	33
2.2.4.3 Negishi cross-kapling	33
3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	35
3.1 Chemikálie.....	35
3.2 Prístroje.....	35
3.3 Príprava derivátov s dodecylovým postranným reťazcom	36
3.3.1 Príprava základného triméru (40)	36
3.3.1.1 Príprava Grignardovho reagentu (38)	36
3.3.1.2 Kumada cross-kapling	36
3.3.1.3 Kumada cross-kapling s využitím mikrovlnného reaktora.....	37
3.3.1.4 Príprava Stilleho reagentu (41)	38
3.3.1.5 Stille cross-kapling	39
3.3.1.6 Stille cross-kapling s využitím mikrovlnného reaktora.....	39
3.3.2 Príprava derivátu 42	40

3.3.2.1	Formylácia derivátu 40 za podmienok Vilsmeier-Haackovej reakcie..	40
3.3.2.2	Formylácia derivátu 40 pomocou <i>n</i> -BuLi a DMF	41
3.3.2.3	Príprava intermediátu 43.....	42
3.3.2.4	Formylácia derivátu 43 pomocou horčíka a NFP	43
3.3.2.5	Formylácia derivátu 43 za podmienok Vilsmeier-Haackovej reakcie..	44
3.3.2.6	Formylácia derivátu 43 pomocou <i>n</i> -BuLi a DMF	44
3.3.3	Príprava finálnych molekúl (45 a 47) s imínovou väzbou	45
3.3.3.1	Príprava derivátu 45.....	45
3.3.3.2	Príprava derivátu 45 s využitím mikrovlnného reaktora	45
3.3.3.3	Príprava derivátu 47.....	46
3.3.3.4	Príprava derivátu 47 s využitím mikrovlnného reaktora	47
3.4	Príprava derivátov s adamantyl-etylovým postranným reťazcom.....	47
3.4.1	Príprava základného triméru (35)	47
3.4.1.1	Príprava Grignardovho reagentu (49)	47
3.4.1.2	Kumada cross-kapling	48
3.4.1.3	Kumada cross-kapling s využitím mikrovlnného reaktora.....	49
3.4.2	Príprava derivátu 50	49
3.4.2.1	Formylácia derivátu 35 za podmienok Vilsmeier-Haackovej reakcie..	49
3.4.2.2	Príprava intermediátu 51.....	50
3.4.3	Príprava finálnych molekúl (52 a 53) s imínovou väzbou	51
3.4.3.1	Príprava derivátu 52.....	51
3.4.3.2	Príprava derivátu 52 s využitím mikrovlnného reaktora	52
3.4.3.3	Príprava derivátu 53.....	52
3.4.3.4	Príprava derivátu 53 s využitím mikrovlnného reaktora	53
4	VÝSLEDKY A DISKUSIA	54
4.1	Séria derivátov s dodecylovým postranným reťazcom	54
4.1.1	Príprava derivátu 40	54
4.1.1.1	Kumada cross-kapling	54
4.1.1.2	Stille cross-kapling	54
4.1.2	Príprava derivátu 42	55
4.1.2.1	Formylácia derivátu 40 za podmienok Vilsmeier-Haackovej reakcie..	55
4.1.2.2	Formylácia derivátu 40 pomocou <i>n</i> -BuLi a DMF	56

4.1.2.3	Príprava intermediátu 43.....	56
4.1.2.4	Formylácia derivátu 43 pomocou horčíka a NFP	57
4.1.2.5	Formylácia derivátu 43 za podmienok Vilsmeier-Haackovej reakcie..	57
4.1.2.6	Formylácia derivátu 43 pomocou <i>n</i> -BuLi a DMF	57
4.1.3	Príprava finálnych molekúl 45 a 47	58
4.2	Séria derivátov s adamantyl-etylovým postranným reťazcom	58
4.2.1	Príprava derivátu 35	58
4.2.1.1	<i>Stille cross-kapling</i>	58
4.2.1.2	<i>Kumada cross-kapling</i>	59
4.2.2	Príprava derivátu 50	59
4.2.3	Príprava derivátu 51	59
4.2.4	Príprava finálnych molekúl 52 a 53	59
5	ZÁVER.....	61
6	LITERATÚRA	62
7	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV	71
8	PRÍLOHY	72
8.1	Zoznam východiskových látok a pripravených zlúčenín	72
8.2	Spektrá.....	76

1 ÚVOD

Riadenie konformácie a aktivity biomolekúl reverzibilným spôsobom predstavuje fascinujúcu výzvu, ktorá má ohromný potenciál najmä pri snahe ovplyvniť komplexné deje prebiehajúce v živých bunkách [1, 2]. Takéto riadenie bunkových procesov by mohlo poskytovať bezkonkurenčnú príležitosť napríklad na štúdium rozvoja organizmov či progresu ochorení. Ideálny režim pre reverzibilné ovládanie živých systémov by mal byť kombinovať vysoké priestorové a časové rozlíšenie s využitím metód ortogonálnych k väčšine bunkových procesov [3]. Takýto systém by mal zároveň selektívne a špecificky reagovať „na požiadanie“, v reakcii na konkrétne podnety. Tie možno rozdeliť na endogénne a exogénne. U endogénnych podnetov sa využíva fyziologických rozdielov medzi zdravým a chorým tkanivom, napríklad zvýšenie metabolických nárokov rýchlo rastúcich rakovinových buniek vedie ku biochemickým zmenám rakovinového tkaniva. Medzi takéto stimuly patrí pH, enzým, hypoxia alebo redox. U exogénnych podnetov sa jedná o systémy, ktoré reagujú na aplikované magnetické alebo elektrické pole, ultrazvuk alebo na svetlo [4].

Ako ideálny externý ovládací prvok pre *in situ* chemickú a biologickú manipuláciu sa javí práve svetelné žiarenie. To ponúka vysokú úroveň časopriestorového rozlíšenia, je zvyčajne neinvazívne, ortogonálne k väčšine elementov živých systémov a nespôsobuje kontamináciu vzoriek [1]. Navyše vlnovú dĺžku a intenzitu svetelného žiarenia je možné precízne regulovať. Tieto jedinečné vlastnosti viedli napríklad k rozvoju fluorescenčne značených malých molekúl a proteínov v bunkách, a v nedávnej dobe aj k vývoju v oblasti bioortogonálneho zavádzania fotoaktívnych zložiek do biomolekúl [5]. Zároveň je ale nevyhnutné brať do úvahy aj bezpečnostný profil a efektivitu takýchto systémov a sledovať tak aj parametre ako fototoxicita či hĺbka prieniku použitého svetelného žiarenia [6].

Okrem vyššie spomenutých výhod má použitie svetelného žiarenia na napájanie chytrých zariadení aj oveľa hlbšie opodstatnenie. Jeden z najdôležitejších problémov, ktorému bude ľudstvo v budúcnosti čeliť, je produkcia čistej elektrickej energie. Trendom posledných rokov je postupný nárast podielu energie z obnoviteľných zdrojov na celkovej výrobnnej kapacite. Podľa štatistík Medzinárodnej agentúry pre obnoviteľnú energiu (IRENA) tvoria obnoviteľné zdroje energie asi 82 % z nových výrobných kapacít elektrickej energie, ktoré vznikli v roku 2020. Najväčšiu časť, asi 48 %, z tohto podielu tvorí slnečná energia ktorá zaznamenala aj najväčší medziročný nárast výrobnnej kapacity, a to o približne 22 % [7]. V tejto súvislosti je zrejmé, že zariadenia schopné využívať ako zdroj energie viditeľné a blízke ultrafialové žiarenie, budú mať v budúcnosti veľkú pridanú hodnotu.

Zaujímavou oblasťou pre aplikáciu týchto systémov je tzv. fotofarmakológia. Základným princípom je vyvolanie zmeny farmakologickej aktivity následkom fotochemického javu pričom sa môže jednať o vratnú i nevratnú akciu. Prvá menovaná funguje na princípe zavedenia molekulárnych fotospínačov do štruktúry fotofarmakologického činidla. Spojením fotospínača s biologicky aktívnym ligandom možno podľa potreby prepínať medzi dvomi stavmi s odlišnou väzbovou afinitou k cieľovej biomolekule. U nevratného procesu je na biologicky aktívny ligand naviazaná látka reagujúca na svetlo, ktorá maskuje jeho farmakoforické vlastnosti a bráni jeho aktivite. Po ožiarení svetlom sa tento komplex rozpadá a biologicky aktívny ligand je tak uvoľnený do prostredia. Výhodou fotofarmakológie je teda najmä lepšia adresovateľnosť terapeutík [8].

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Molekulárne fotospínače

Jednou z najbežnejšie používaných metód na zavedenie citlivosti na svetlo do biomolekúl spočíva vo funkcionalizácii pomocou molekulárnych fotospínačov. Tento prístup možno použiť pre fotoreguláciu mnohých dôležitých biologických dejov, ako je transkripcia, translácia, zbaľovanie proteínov, enzýmová aktivita, štruktúra a funkcia peptidov a nukleových kyselín, membránový transport či modulácia receptorov vrátane signalizácie [9]. Takisto niekoľko významných biologických procesov, ako zrak alebo fotosyntéza, je poháňaných svetelným žiarením. Fungujú na princípe absorpcie fotónu chromofórom v štruktúre proteínu, výsledkom tohto deja je chemická premena, ktorá môže vyvolať zmenu konformácie proteínu. Tieto svetlom aktivované procesy sú zvyčajne reverzibilné, chromofóry tak môžu prepínať medzi dvomi, prípadne viacerými, izomérnymi formami, z čoho práve vyplýva aj samotný termín „fotospínače“ [10].

Existuje hneď niekoľko rôznych syntetických fotospínačov, ktoré sú po ožiarení svetlom schopné zmeniť štruktúru. Medzi ich základné charakteristiky patrí absorpčné maximum izomérnych foriem, ako aj fotostacionárny stav, ktorý je definovaný ako stav, v ktorom je excitovaný rovnaký počet molekúl *cis* a *trans* izoméru a v ktorom sa už zloženie reakčnej zmesi ďalším ožarovaním nemení [9, 11]. Pre aplikácie v biologických systémoch je žiadúce, aby bol spínač proces rýchly, hodnota molárneho absorpčného koeficientu čo najväčšia a kvantový výťažok čo najvyšší pri vlnových dĺžkach, ktoré nie sú pre bunku deštruktívne. V niektorých prípadoch je dôležitým predpokladom aj vysoká odolnosť voči únave vo vodnom prostredí [9].

Väčšina konvenčných fotospínačových systémov využíva na excitáciu ultrafialové žiarenie. Avšak v posledných rokoch sa upriamuje pozornosť na vývoj analógov, ktoré reagujú aj na dlhšie vlnové dĺžky elektromagnetického spektra, čím zároveň dochádza aj k zlepšeniu biokompatibility takýchto systémov [12]. S týmto molekulárnym dizajnom ide ruka v ruke aj zlepšenie výťažku izomerizácie, odolnosti voči fotodegradácii, stupňa tvarovej zmeny po izomerizácii a zjednodušenie inkorporácie fotospínateľných molekúl do hostiteľského materiálu [4]. Alternatívnou metódou pre vznik materiálov reagujúcich na viditeľné a blízke infračervené žiarenie je zavedenie funkčných skupín, ktoré sú schopné konverzie fotónovej energie z dlhších vlnových dĺžok na vlnové dĺžky viditeľného a ultrafialového žiarenia a to na atómovej úrovni [13, 14]. Toho je možné dosiahnuť využitím fotosenzitívnych skupín, ktoré absorbujú dva fotóny viditeľného alebo blízkeho infračerveného žiarenia, čím dosiahnu excitovaný stav s vyššou energiou, alebo prípadnou kombináciou s nanočasticami (zvyčajne na báze lantanoidov) schopnými konverzie viditeľného a blízkeho infračerveného žiarenia na ultrafialové žiarenie [15, 16].

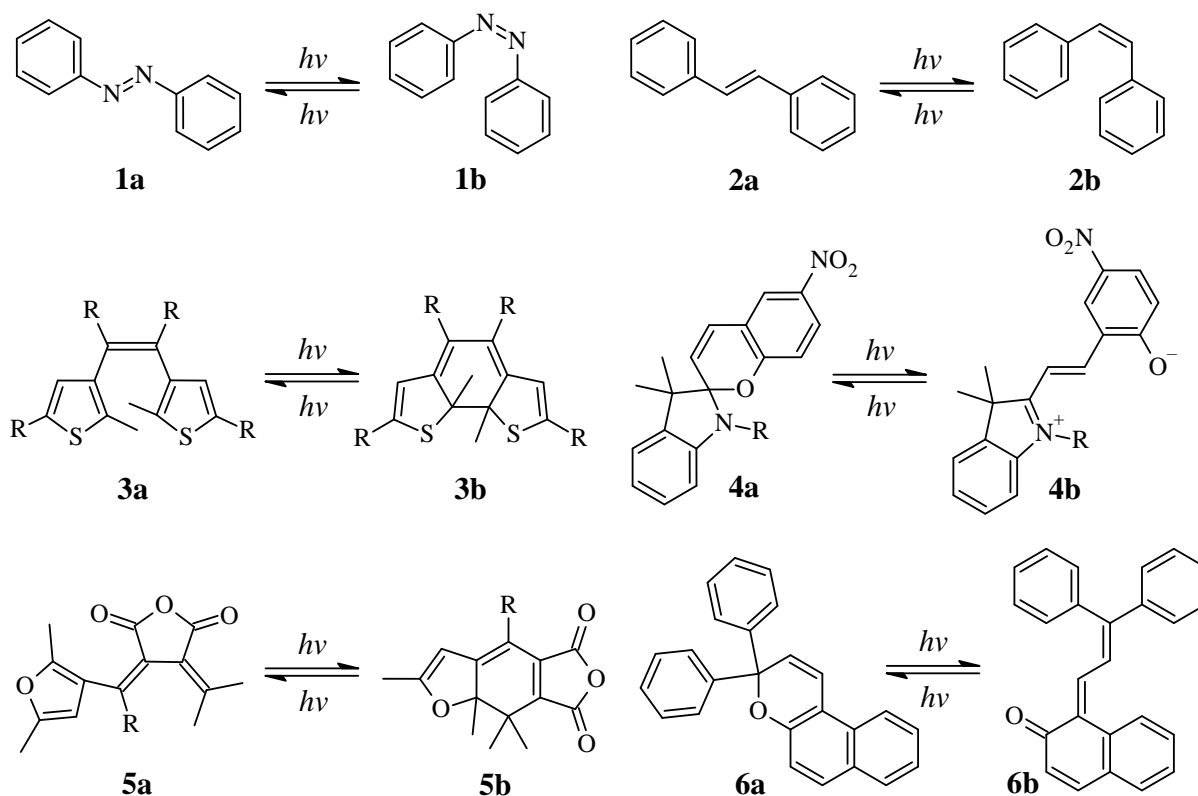
Hneď niekoľko druhov známych molekulárnych fotospínačov sa podarilo úspešne prispôsobiť na použitie v biologickom priemysle, jedná sa predovšetkým o oblasť neurovedy [17, 18]. Pri výbere vhodného fotospínača je potrebné rozlišovať medzi *p*-typovými a *t*-typovými systémami. *P*-typové (fotochemicky reverzibilné) fotospínače sú riadené absorpciou svetelného žiarenia. Naproti tomu fotospínače typu *t* (termálne reverzibilné) môžu v priebehu času teplotne zrelaxovať naspäť k izoméru s nižšou energiou. Takisto je dôležité

zdôrazniť, že existuje mnoho spínačov, ktoré sú schopné oboch dejov, ktoré sa tak navzájom nevylučujú [19].

Medzi ďalšie žiaduce vlastnosti fotospínačov pre biologické aplikácie patria rozpustnosť vo vode, netoxické účinky či odolnosť voči hydrolýze, oxidácií, redukcii a fotovybieleniu. V neposlednom rade je takisto dôležitý aj charakter samotnej syntézy molekulárneho fotospínača a to nielen z hľadiska praktického, ale aj z pohľadu univerzálnosti, kedy danú syntetickú cestu možno využiť pre prípravu viacerých pokročilých derivátov s požadovanými vlastnosťami [19, 20].

2.1.1 Molekulárny dizajn fotospínačov

K preusporiadaniu štruktúry molekulárnych fotospínačov (**1a,b–6a,b**, *Obrázok 1*) v dôsledku interakcie so svetelným žiarením obvykle dochádza prostredníctvom dvoch mechanizmov. Prvým je *cis-trans* izomerizácia dvojitej väzby, napríklad u azobenzénov (**1a,b**) a stilbénov (**2a,b**), ktorá má za následok výraznú zmenu geometrie molekuly. Druhým je 6π elektrocyklizácia triénového systému, napríklad u spiropyránov (**4a,b**) a fulgidov (**5a,b**), ktorá zase výrazným spôsobom mení distribúciu náboja v molekule. Navzájom sa tieto dva mechanizmy nevylučujú, u niektorých druhov fotospínačov tak možno pozorovať obidva javy, čo môže zároveň spôsobiť komplikácie pokiaľ takto naraz vznikne niekoľko na svetlo reagujúcich izomérov [4, 19].



*Obrázok 1: Prehľad konvenčných molekulárnych fotospínačov – azobenzény (**1a,b**), stilbény (**2a,b**), dithienyletény (**3a,b**), spiropyrány (**4a,b**), fulgidy (**5a,b**) a naftopyrány (**6a,b**) [19]*

U molekulárnych fotospínačov teda absorpciou svetelného žiarenia dochádza ku zmenám mnohých chemických, fyzikálnych či optických vlastností ako napríklad rozpustnosť, polarita molekuly, charakter absorpčného spektra, molekulový objem a náboj. Využiť to možno

pri dizajne a syntéze molekulárnych fotospínačov a to na prípravu molekúl vyladených pre konkrétne aplikácie. Začlenenie týchto molekúl do „smart“ materiálov tak vyžaduje pokročilé znalosti najmä z chémie a fotochémie. V nasledujúcich podkapitolách bude detailne rozobraných niekoľko významných druhov molekulárnych fotospínačov a ich derivátov, ktoré majú v súčasnosti kvantum praktických aplikácií [4, 19].

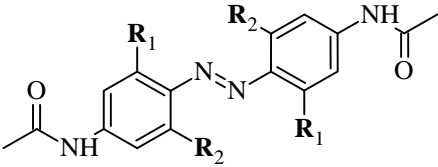
2.1.1.1 Azobenzény

Najväčšiu a najviac preskúmanú triedu fotochromických molekúl tvoria azobenzény (**1a,b**). Obsahujú funkčnú skupinu $R-N=N-R$, kde substituenty R predstavujú arylové jednotky. Najjednoduchším zástupcom je azobenzén. Po ožiarení svetlom podliehajú tieto zlúčeniny *cis-trans* izomerizácií, stabilnejšie je pritom druhé menované usporiadanie a to o približne 10 kcal/mol. Z hľadiska geometrie patrí azobenzén do skupiny s C_{2H} symetriou (planárna konformácia so stredom inverzie, bez zvislej roviny), z čoho vyplýva aj nulový dipólový moment molekuly [21, 22]. V absorpčnom spektre nesubstituovaného *trans*-azobenzénu sa nachádzajú dve maximá: intenzívnejšie v oblasti okolo 320 nm vyplýva zo symetricky povoleného prechodu $\pi-\pi^*$ a menej intenzívne pri približne 430 nm zase zo symetricky zakázaného prechodu $n-\pi^*$. Absorpciou svetelného žiarenia pri 320 nm sa molekula dostáva do prechodového stavu a následnou rotáciou okolo väzby $N-N$ vzniká *cis* izomér. Prechod spojený so signálom pri 430 nm súvisí s izomerizáciou na *cis* formu. Tá je sprevádzaná značnou zmenou v polarite, dipólový moment *cis* izoméru je asi 3 Debye. Reverzibilnú izomerizáciu na *trans* formu možno stimulovať viditeľným žiarením s vlnovou dĺžkou aspoň 460 nm, prípadne termálne ohrevom [4, 9].

Azobenzény patria medzi najviac využívané fotospínače pre biologické aplikácie [3]. Dôvodom je najmä ich jednoduchá syntéza, relatívne vysoké fotostacionárne stavy aj kvantové výťažky, rýchla fotoizomerizácia a nízka miera fotovybielenia [23]. Zatiaľ čo médium má pomerne malý vplyv na fotochémiu, ukázalo sa, že kinetika tepelného kroku je výrazne ovplyvnená sekundárnymi interakciami s proteínmi. Rozdiel medzi energiou fotostavov a výškou tepelnej bariéry *cis-trans* izomerizácie je dostatočný na to, aby poháňal konformačné zmeny u proteínov. Týmto spôsobom je možné doceliť fotochemickú kontrolu nad zbaľovaním proteínov [24, 25].

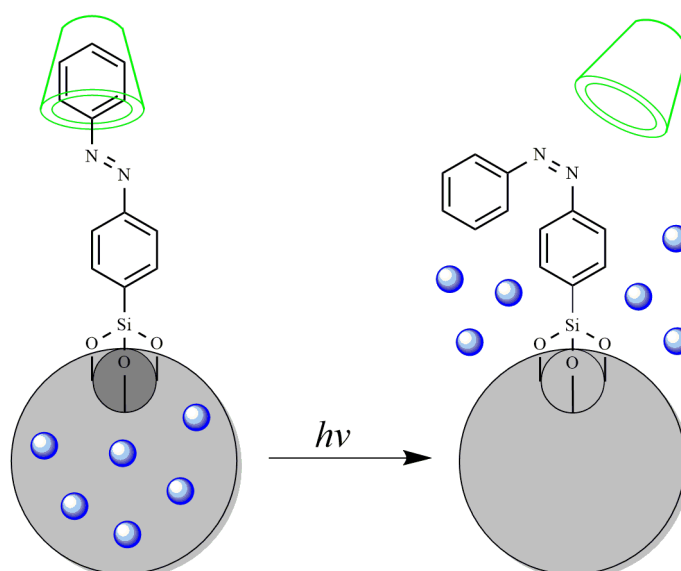
Pri príprave derivátov azobenzénu bolo zistené, že zavedenie substituentov na fenylový kruh signifikantným spôsobom ovplyvňuje absorpčné maximá *cis* a *trans* izomérov azobenzénu (**7**, Tabuľka 1). Tento posun absorpčných maxím možno prisúdiť trom faktorom: (i) u *trans* izoméru vedie elektrón-donorná (D) skupina k batochromnému posunu a to pravdepodobne kvôli zvýšeniu relatívnej energie najvyššie obsadeného molekulového orbitálu (HOMO) [26]; (ii) sterické interakcie znižujú sp^2 charakter atómov dusíka, čo takisto vedie k zvýšeniu energie HOMO a k batochromnému posunu [27]; (iii) elektrón-akceptorné (A) skupiny, ako napríklad atóm fluóru, dokážu redukciou elektrónovej hustoty v blízkosti väzby $N=N$ znížiť energiu n -orbitálu u *cis* izoméru [28]. Vhodnou funkcionalizáciou je teda možné doceliť dostatočne veľký rozdiel pásov $n \rightarrow \pi^*$ u *cis* a *trans* izomérov azobenzénov na to, aby sa na selektívnu izomerizáciu dalo využívať aj viditeľné svetlo [4].

Tabuľka 1: Vplyv substituentov na absorpčné maximá derivátov azobenzénu [4]

 7			
R ₁	R ₂	λ_{\max} <i>trans</i> izoméru [nm]	λ_{\max} <i>cis</i> izoméru [nm]
H	H	364	348 ($\pi \rightarrow \pi^*$), 473 ($n \rightarrow \pi^*$)
OCH ₃	OCH ₃	338 ($\pi \rightarrow \pi^*$), 480 ($n \rightarrow \pi^*$)	330 ($\pi \rightarrow \pi^*$), 444 ($n \rightarrow \pi^*$)
F	F	364 ($\pi \rightarrow \pi^*$), 370 ($n \rightarrow \pi^*$)	314 ($\pi \rightarrow \pi^*$), 450 ($n \rightarrow \pi^*$)

Z hľadiska biologických aplikácií nachádzajú azobenzény uplatnenie najmä v oblasti nanonosičov, napríklad na báze oxidu kremičitého a cyklodextrínu, u ktorých fungujú azobenzény ako svetlom ovládaná „zátk“ (Obrázok 2). β -cyklodextrín má vyššiu väzbovú afinitu k *trans* izoméru ako *cis* izoméru. Keď sa *trans*-azobenzén naviaže k β -cyklodextrínu, pôsobí ako uzáver póru nanočastice. Ožiarenie a následná izomerizácia vedie k disociácii molekúl z β -cyklodextrínu, čím sa otvorí štrbina v nanočastici a dôjde k uvoľneniu enkapsulovaného obsahu [29].

Okrem toho môžu byť azobenzénové deriváty kovalentne naviazané na polyméry alebo lipidy. Po ich samousporiadaní do formy nanočastíc sú do nich takto inkorporované, prípadne fyzicky nadopované a tvoria tak svetlom-aktivovaný systém na podávanie liečiv. Významná zmena v geometrii molekuly spojená s izomerizáciou azobenzénov môže totiž destabilizovať a potenciálne aj zničiť tieto štruktúry, čo vedie k uvoľneniu enkapsulovanej liečivej látky [4].



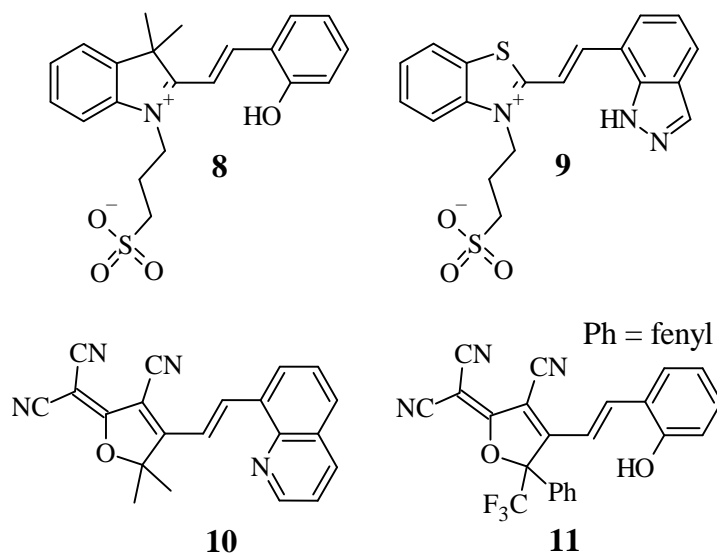
Obrázok 2: Schematické znázornenie uvoľnenia látky z nanočastice na báze oxidu kremičitého [29]

2.1.1.2 Spiropyrány

Spiropyrány sú ďalšou veľmi známou skupinou molekulárnych fotospínačov, prvá zmienka o ich fotochromizme, ktorú publikovali Fisher a kol., pochádza ešte z roku 1952 [30]. Tento ich charakter vyplýva zo skutočnosti, že po ožiarení ultrafialovým žiarením s vlnovou dĺžkou asi 365 nm dochádza k rozštiepeniu väzby a k následnej konverzii pôvodne bezfarebného spiropyránu (**4a**) na intenzívne sfarbený merokyanín (**4b**) [31]. Táto izomerizácia je zároveň sprevádzaná veľmi veľkou zmenou polarizability (8–15 Debye), čo sa odráža na zmenách v hydrofóbii/hydrofilii [32]. Uzavretú formu možno získať naspäť buď zahrievaním, alebo ožiarení viditeľným svetlom s vlnovou dĺžkou aspoň 450 nm [31].

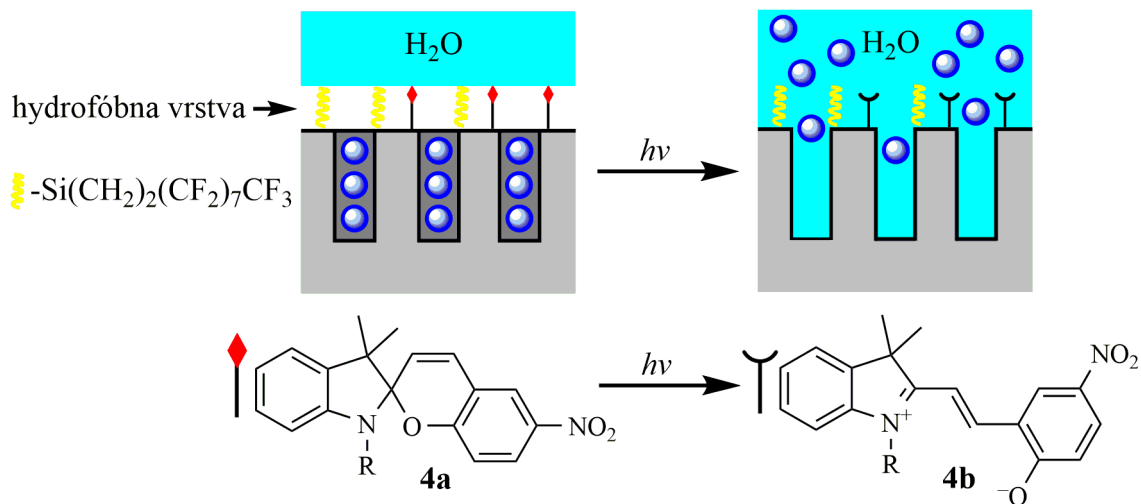
Merokyanín má planárnu štruktúru s predĺženou π -konjugáciou medzi indolínovou a benzopyránovou časťou, ktorá môže byť v závislosti od pH buď zwitteriónová, alebo s kladným nábojom na atóme dusíka indolínového kruhu [31]. V porovnaní so spiropyránovou formou má značne odlišné absorpčné i fluorescenčné charakteristiky, iný dipólový moment, dielektrickú konštantu i pK_a [31–33]. Vznik merokyanínovej formy možno vyvolať v prostredí s vysokou polaritou, zmenou teploty a pH či komplexáciou s kovovými iónmi. Spiropyrány tak vykazujú nielen fotochromizmus, ale aj solvatochromizmus, termochromizmus a acidochromizmus [4]. Nevýhodou týchto typov zlúčenín je, že ich izomerizáciou zvyčajne nedochádza k dramatickej zmene v molekulovej konformácii [31].

Na dosiahnutie odozvy na viditeľné svetlo sa najčastejšie využívajú takzvané „negatívne“ spiropyrány, ktorých fotochromický i termálny charakter je v protiklade s vlastnosťami originálnych spiropyránov. V tomto prípade je termálne stabilnejšou formou merokyanín, ktorý môže byť prevedený naspäť na bezfarebnú formu spiropyránu ožiarení viditeľným svetlom. Merokyanín je možné získať naspäť pomocou tepelnej reakcie. Takéto prechody medzi merokyanínovou a spiropyránovou formou sú sprevádzané zmenou pH [34]. Tento typ „negatívnych“ spiropyránov možno syntetizovať napríklad zavedením propyl-sulfónovej skupiny (**8** a **9**, *Obrázok 3*), ktorá zároveň napomáha zlepšiť rozpustnosť vo vode. Merokyanínová forma vo vodnom roztoku existuje v protónovanej i deprotónovanej podobe, po ožiarení modrým (419 nm) alebo žltým (570 nm) svetlom vzniká spiropyránová forma [35]. Ďalšou možnosťou je napríklad výmena fenolového kruhu za indazol (**9**). Vďaka slabo kyslej a zároveň slabo bazickej povahe indazolovej jednotky existuje tento derivát prevažne (>99%) v protónovanej merokyanínovej forme. Po ožiarení svetlom s vlnovou dĺžkou 470 nm vzniká spiropyránová forma, ktorá vykazuje veľmi dlhý polčas rozpadu, až 48 hodín [36]. Na zlepšenie fotochromických vlastností spiropyránových fotospínačov je možné taktiež využiť konjugované A skupiny ako napríklad trikyánofurán (**10** a **11**, *Obrázok 3*). Jeho inkorporácia dokáže spôsobiť červený posun absorpčného maxima, predĺžiť polčas rozpadu, ale aj zlepšiť odolnosť materiálu voči únave [37, 38].



Obrázok 3: Deriváty spiropyránu (8–11) s rozličnými štruktúrnymi modifikáciami [35–38]

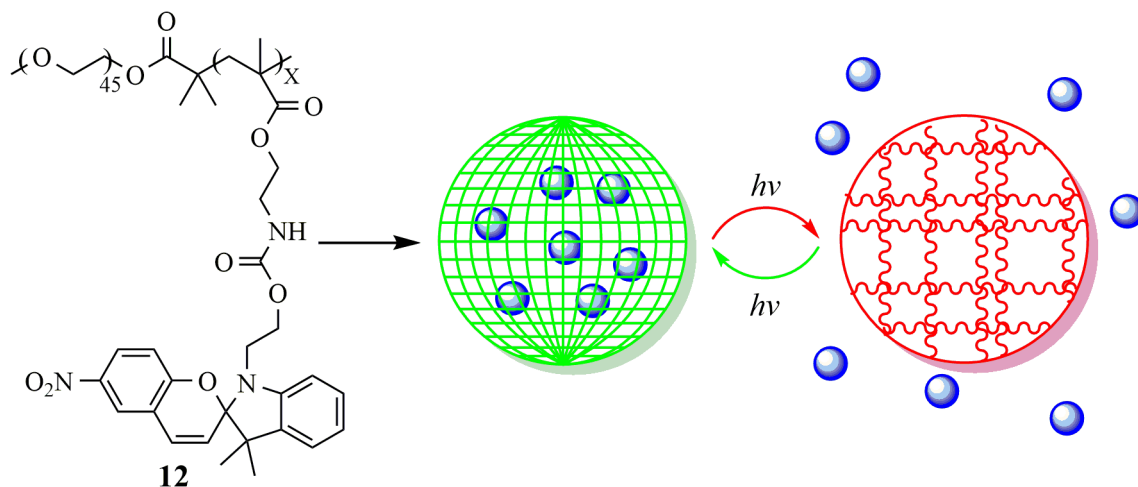
Podobne ako u azobenzénov v predchádzajúcej kapitole, aj spiropyrány nachádzajú uplatnenie najmä v oblasti nanonosičov. Chen a kol. vytvorili na povrchu pórovitej častice z oxidu kremičitého hydrofóbnu vrstvu s pomocou spiropyránu a fluorovaného silánu. Táto vrstva bráni uvoľneniu enkapsulovanej látky do vodného roztoku (Obrázok 4). Po ožiarení nízkoenergetickým ultrafialovým žiarením (365 nm , $2.4\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$) nastáva konverzia spiropyránu na formu hydrofilného merokyanínu, povrch nanočastice sa zvlhčí a enkapsulovaná látka je uvoľnená do prostredia [39].



Obrázok 4: Schematické znázornenie nanonosiča na báze zmáčania povrchu [39]

Významné postavenie majú spiropyrány aj v rámci odvetvia nanonosičov na báze polymérov schopných samousporiadania v priestore. Wang a kol. nedávno predstavili funkcionálny diblokový kopolymér poly(etylénoxid)-*b*-polyspiropyrán (PEO-*b*-PSPA) spojený karbamátovými väzbami (12, Obrázok 5). Spiropyránová forma, ktorá vzniká po ožiarení viditeľným svetlom, prípadne spontánne v tme, zabezpečuje nepriepustnosť častice. Pôsobením ultrafialového žiarenia vzniká merokyanínová forma stabilizovaná

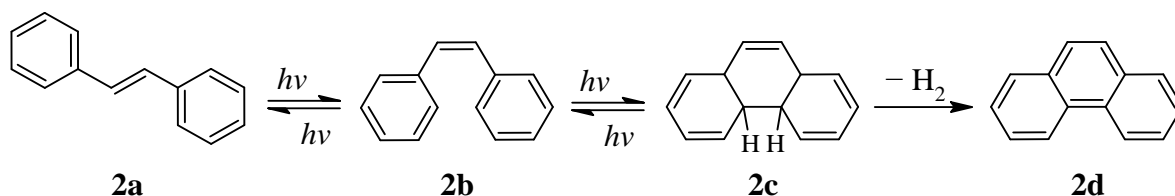
vodíkovými väzbami s karbamovou skupinou, enkapsulované molekuly sú následne uvoľnené do prostredia [40].



Obrázok 5: Polymérne nanočastice s inkorporovaným spiropyránom (12) reagujúce na svetlo [40]

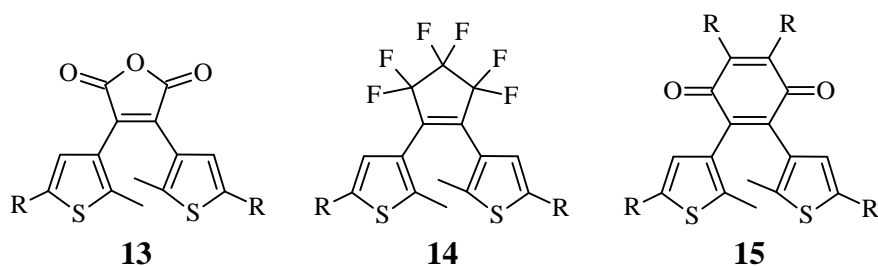
2.1.1.3 Diaryletény

Významnou skupinou fotochromických molekúl sú aj diaryletény. Ich štruktúra sa skladá z dvoch arylových skupín spojených dvojitou C=C väzbou. Najjednoduchším a najznámejším zástupcom sú stilbény (**2a,b**), ktoré obsahujú dve fenylové skupiny. Ultrafialové žiarenie iniciuje izomerizáciu na *cis* formu, ktorá je nasledovaná 6π elektrocyklizáciou a vznikom dihydrofenantrénu a po nevratnej hydrogén-eliminačnej reakcii kyslíkom nakoniec vzniká fenantrén (**2a–d**, Obrázok 6) [41].



Obrázok 6: Vznik fenantrénu (**2d**) z *trans*-stilbénu (**2a**) [41]

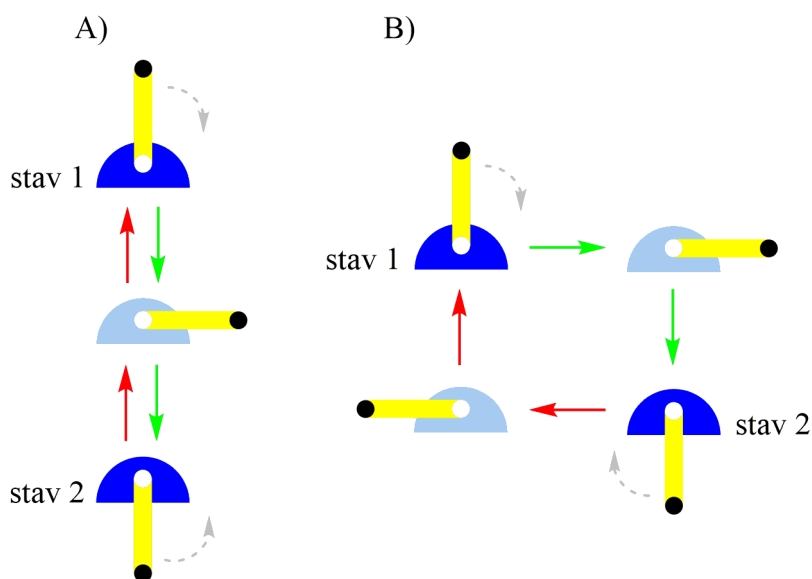
Na zvýšenie stability cyklického produktu sa ako efektívne ukazuje nahradenie fenylovej skupiny tiofénovými kruhmi. Vďaka tomuto účinku sú dithienyletény (**3a,b**) najpopulárnejšou skupinou diaryleténov. Medzi ďalšie známe modifikácie u diaryleténov patrí nahradenie dvojitej C=C väzby päťčlenným kruhom, napríklad anhydridom kyseliny maleínovej alebo fluorocyklopenténom, prípadne šesťčlenným kruhom ako je benzochinón (**13–15**, Obrázok 7). Týmto spôsobom možno dosiahnuť lepšiu odolnosť materiálu voči únave [4, 42]. Diaryletény sa radia medzi *p*-typové fotospínače, ich spätnú fotoizomerizáciu z formy s uzavretým kruhom na formu s otvoreným kruhom je možné riadiť jednoducho pomocou viditeľného svetla s vlnovou dĺžkou aspoň 450 nm. Tepelná reverzibilita u diaryleténov zvyčajne nie je možná, jedná sa tak o jednu z unikátnych vlastností tejto skupiny molekúl [41].



Obrázok 7: Deriváty dithienyleténu (**13–15**) so zlepšenou odolnosťou voči únave [4]

Pre dosiahnutie batochromného posunu vlnových dĺžok absorpcie u dithienyleténov sa ako najjednoduchší spôsob javí predĺženie π -konjugovaného systému. Tosic a kol. to dokázali inkorporáciou tetraalkénesterovej a nenasýtenej etyl-benzoátovej skupiny (**16** a **17**, Obrázok 8). Cyklizáciu týchto derivátov možno iniciovať ožiarením modrým svetlom (420 nm), u zodpovedajúcej cyklicky uzavretej formy sa dá následne pozorovať posun absorpčného maxima do bleďočervenej oblasti (630 nm) [43]. Batochromný posun možno dosiahnuť aj nepriamym predlžovaním π -konjugácie pripojením funkčných skupín k jednému z tiofénových kruhov. Fukaminato a kol. takto inkorporovali fluorescenčné farbivo *N*-bis(1-hexyheptyl)perylén-3,4-dikarboxyl monoimid (PMI) (**18**, Obrázok 8). Fotoizomerizácia tejto zlúčeniny nastáva po ožiarení zeleným (560 nm) alebo modrým svetlom (405 nm). U oboch izomérov možno pozorovať výraznú absorpciu v rozmedzí od 430 po 600 nm, čo sa pripisuje práve skupine PMI. Vzhľadom na to, že oba izoméry vykazujú silnú absorpciu v rozmedzí vlnových dĺžok 450–550 nm je prekvapujúce, že ich možno generovať vo veľmi vysokých výťažkoch, viac ako 90 % [44]. Ďalšou možnosťou prípravy derivátov dithienyleténov reagujúcich na viditeľné svetlo je regulácia intramolekulárnej fotoindukovanej energie a prenos elektrónov prostredníctvom tripletových stavov. Fredrich a kol. to dokázali inkorporáciou biacetylovej jednotky ako silného tripletového senzibilizátoru (**19**, Obrázok 8). Cyklicky otvorená forma má absorpčné maximum v oblasti 300–500 nm, zatiaľ čo cyklicky uzavretej formy to je 608 nm. Striedavým ožarovaním modrým (405 nm) a žltým (579 nm) svetlom možno kvantitatívne produkovať cyklicky uzavretú, respektíve otvorenú formu. Výhodou je, že pri reakcii s uzavretím kruhu cez tripletové stavy nedochádza k produkcií nevratných vedľajších produktov, čo vedie k zlepšenej odolnosti materiálu voči únave [45].

molekulárneho spínača sú funkciou príslušného stavu, pričom konverzia medzi dvomi stavmi zvyčajne nastáva po rovnakej dráhe, ale opačným smerom (Obrázok 10, A). Avšak u špecifických spínačov môže nastať situácia, pri ktorej dochádza k prechodu medzi dvomi stavmi cez rôzne dráhy. Ako príklad možno uviesť zariadenie, ktoré vykonáva jednosmerné otáčanie o 360° prostredníctvom dvoch vzájomne korelovaných polovičných otáčok (Obrázok 10, B). Molekulárne motory sú teda takisto spínačmi, u ktorých sa ale jednotlivé stavy navzájom líšia relatívnym usporiadaním niektorých molekulárnych zložiek. Aby mohli byť považované za motory, musia navyše disponovať aj smerovou charakteristikou pracovného cyklu [48].



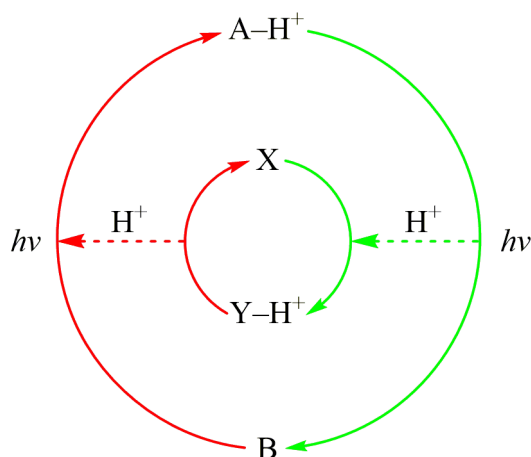
Obrázok 10: Porovnanie molekulárneho spínača A) s molekulárnym motorom B) [49]

Činnosť molekulárnych motorov, ktoré ako zdroj energie využívajú svetelné žiarenie, je založená na funkčných skupinách, ktoré po absorpcii fotónov podliehajú sérii reverzibilných transformácií. Výsledkom je relatívny pohyb jednej časti ich supramolekulárnej štruktúry voči druhej. Vývoj nových molekulárnych motorov je teda úzko spätý so skúmaním vratných svetlom indukovaných reakcií, pričom väčšina z nich je potom odvodená od zlúčenín, ktoré podporujú práve tieto procesy [48].

Absorpciou fotónu vhodnej vlnovej dĺžky sa molekula dostáva do elektronicky excitovaného stavu s ktorým súvisí aj zmena fyzikálno-chemických vlastností (viď kapitola 2.1.1). S následným návratom do základného elektronického stavu zároveň súvisí aj intramolekulárny prenos energie excitovaného stavu na inú molekulárnu jednotku supramolekulárnej štruktúry. Výsledkom je, že akceptor energie sa stane elektronicky excitovaným bez toho, aby priamo absorboval fotón. Medzi mechanizmy vyplývajúce z excitovaného stavu patria najmä izomerizácia a protónový prenos (z angl. „proton transfer“), ale aj dimerizácia, adícia, molekulový prešmyk, disociácia či redoxné deje. Svetlom indukované reakcie môžu takto vyvolávať veľké štrukturálne zmeny molekulárneho systému. Pri kombinácii s náležitým molekulárnym dizajnom sa môže energia svetelného žiarenia priamo pretransformovať do molekulárneho pohybu, prípadne do iného chemického či elektrochemického procesu [48].

2.1.2.1 Protónový prenos

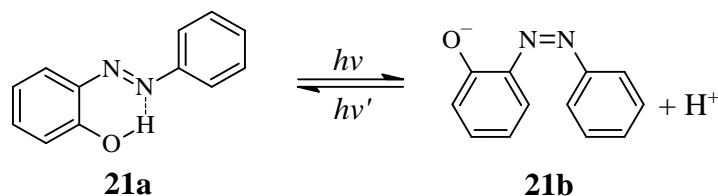
Okrem fotoizomerizácie, ktorá bola bližšie priblížená napríklad v kapitole 2.1.1.1, patria reakcie spojené s prenosom protónov medzi najvýznamnejšie svetlom indukované deje molekulárnych zariadení. V zásade tomu vďaka najmä svojou schopnosťou regulovať procesy citlivé na zmenu pH [50]. Rozlíšiť možno tri základné kategórie týchto reakcií: (i) tvorba fotokyselín (alebo fotozásad), (ii) prenos protónov v excitovanom stave a (iii) prenos protónov z metastabilného stavu. V prvom prípade sa jedná o reakciu, pri ktorej z molekuly po ožiarení a následnej disociácii vzniká kyslý, prípadne zásaditý produkt. Jedná sa o chemicky nevratný dej, takýto typ látok sa preto využíva predovšetkým na iniciáciu polymerizačných reakcií [51]. Prenos protónov v excitovanom stave môže nastať vtedy, ak je hodnota pK_a molekuly odlišná pre excitovaný a základný elektronický stav. Prenosom protónu naspäť na konjugovanú zásadu (alebo z konjugovanej kyseliny) v základnom elektronickom stave sa systém obnoví. Vzniká tak reverzibilný cyklický systém. Problémom je príliš rýchla relaxácia do základného elektronického stavu, takže je prakticky náročné dosiahnuť väčšiu zmenu pH [48, 52, 53]. Fotokyselina (alebo fotozásada) v metastabilnom stave je oveľa silnejšou kyselinou (alebo zásadou) ako vo svojej termodynamicky stabilnej forme. Prenos protónu funguje obdobným spôsobom ako u excitovaného stavu, avšak v tomto prípade je čas života metastabilného stavu dosť veľký na to, aby dochádzalo k jeho akumulácii. Vďaka tomu je možné dosiahnuť dostatočne veľkú zmenu pH tak, aby to ovplyvnilo iné látkové formy prítomné v danom roztoku (napríklad protonácia X a deprotonácia YH^+ , Obrázok 11). Počas rozpadu vratného protónového prenosu metastabilnej formy fotokyseliny (alebo fotozásady) sa tak môže pohybovať v rozmedzí niekoľkých sekúnd až hodín [54].



Obrázok 11: Schematické znázornenie vzájomného prepojenia cyklu metastabilnej fotokyseliny (vonkajší okruh) s látkou reagujúcou na zmenu pH. Červenou farbou sú zobrazené priame reakcie, zelenou spätné. Prerušované čiary reprezentujú protónový prenos. [48]

Pri molekulárnom dizajne fotokyselín a fotozásad sa najčastejšie využívajú fotochromické zlúčeniny. Nové usporiadanie štruktúry spojené s fotoizomerizáciou môže byť sprevádzané zmenou acidobazických vlastností v dôsledku intramolekulárnej reakcie alebo zmeny elektrónovej distribúcie [55]. Známu skupinou takýchto zlúčenín sú 2-hydroxyazobenzény.

V konfigurácii *trans* je kyslosť fenylovej jednotky ponížená vodíkovou väzbou s atómom dusíka. Po *trans-cis* izomerizácii je táto väzba porušená a kyslosť molekuly sa tak zvýši (**21a,b**, Obrázok 12). Pri projektovaní štruktúry metastabilných fotokyselín tak vo všeobecnosti platí princíp spájania A so slabou kyslou nukleofilnou jednotkou prostredníctvom dvojitej väzby. Následnou *trans-cis* izomerizáciou dochádza k nukleofilnej reakcii medzi týmito dvomi jednotkami a k tvorbe silnej kyslej metastabilnej formy [54].



Obrázok 12: Fotoizomerizácia medzi slabou (**21a**) a silnou (**21b**) kyslou formou fotokyseliny [54]

2.2 Organické polovodiče

Konjugované vodivé materiály sú predmetom intenzívneho výskumu už od roku 1977, kedy Heeger a kol. publikovali prácu o elektrickej vodivosti dopovaného polyacetylénu [56]. Tento významný objav bol v roku 2000 ocenený Nobelovou cenou za chémiu [57]. Dlhoročný výskum postupne viedol k vzniku odboru organickej elektroniky. Predmetom skúmania sú práve pokročilé organické materiály, ktoré sa stali výraznou konkurenciou pre tie konvenčné anorganické, keďže oproti nim disponujú zaujímavými optickými, elektrochemickými, morfológickými či mechanickými vlastnosťami. Zároveň sa jedná o ľahké materiály s dobrou spracovateľnosťou a tak na rozdiel od ich anorganických náprotivkov môžu byť aplikované do rozličných tenkých, veľkoplošných prípadne flexibilných zariadení pomerne jednoduchým no súčasne aj finančne i energeticky nenáročným spôsobom. Takéto materiály nachádzajú uplatnenie najmä v oblasti organických tranzistorov, organických svetlo emitujúcich diód (OLED), fotovoltayky či senzory [58–60].

Nesporňovanou výsadou organických materiálov oproti anorganickým je možnosť modifikácie ich molekulárnej štruktúry priamo v procese syntézy a tým aj optimalizácia ich fyzikálno-chemických vlastností [60]. Vďaka tomu bolo možné dosiahnuť významné technologické pokroky, napríklad v oblasti organických solárnych článkov bola takto docielená účinnosť premeny energie viac ako 18 % [61]. Pre dosiahnutie takýchto vysokých výkonov sú okrem materiálového vývoja kľúčové aj inovácie a optimalizácia štruktúry zariadení a výrobných procesov. Pri vývoji nových organických materiálov je teda potrebné zohľadniť mnoho faktorov, ako napríklad prenos nosiča náboja, absorpcia svetla, injekcia náboja, separácia náboja a iné. Z pohľadu využitia v praxi sú tak isto dôležité aj chemická stabilita a trvanlivosť materiálu [59]. Okrem polymérov sú vhodnými materiálovými kandidátmi pre elektronické zariadenia aj menšie konjugované molekuly a to nielen vďaka tomu, že poskytujú veľký priestor pre štrukturálne modifikácie, ale aj pre ich jednoduchú spracovateľnosť, vysokú čistotu a priamočiare spôsoby čistenia [58].

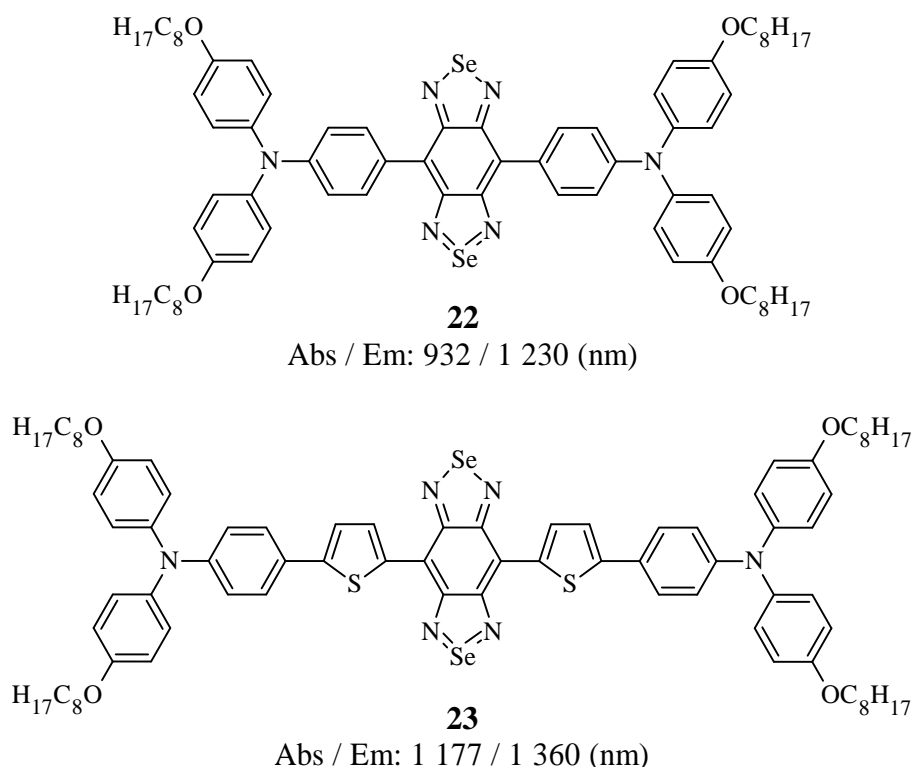
V priebehu rokov bola navrhnutá a následne syntetizovaná široká škála funkcionalizovaných π -konjugovaných molekúl s požadovanými optoelektrickými vlastnosťami. Veľmi zaujímavou kategóriou sú materiály s úzkym zakázaným pásom, ktoré majú vysokú tendenciu zachytávať fotóny viditeľného žiarenia, sú použiteľné

v ambipolárnych tranzistoroch a zároveň poskytujú aj možnosť pre optimalizáciu redoxných potenciálov. Takýto systém navyše pomáha zvyšovať intramolekulárny prenos nosičov náboja [58]. Pre dosiahnutie požadovaných charakteristík je úplne významná modulácia hraničných orbitálov organických polovodičov a to najvyššie obsadeného molekulového orbitálu (HOMO) a najnižšie neobsadeného molekulového orbitálu (LUMO). Napríklad pre efektívnu injekciu nosiča náboja (díra alebo elektrón) by mal byť rozdiel energetickej hladiny HOMO a LUMO čo najbližší hodnote výstupnej práce elektródy [59]. Tento energetický rozdiel má vplyv aj na fotoluminiscenčné vlastnosti, s jeho poklesom vo všeobecnosti narastá hodnota absorpčného maxima organických molekúl [62].

2.2.1 Modulácia hladín HOMO a LUMO

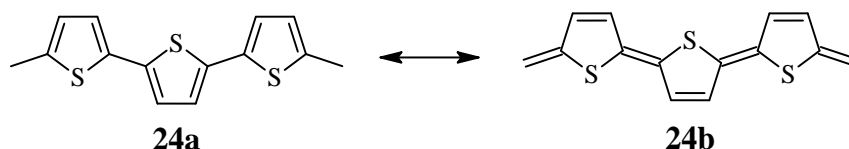
Medzi základné faktory, ktoré majú vplyv na HOMO a LUMO, patria dĺžka konjugovaného reťazca, rezonančná energia, preklápanie dvojitych väzieb v reťazci, prenos náboja medzi koncovými skupinami, rigidita a planarita chemickej štruktúry, substitúcie na bočnom reťazci či intermolekulárne interakcie [62, 63].

Predlžovaním π -konjugovaného reťazca možno zároveň zvyšovať počet delokalizovaných π -elektrónov, čo do istej miery znižuje energetický rozdiel hladín HOMO a LUMO. U niektorých organických pigmentov možno takýmto spôsobom doceliť výrazný batochromný posun absorpčného i emisného maxima o niekoľko desiatok až stoviek nm (**22** verzus **23**, *Obrázok 13*). Žiaľ, kvôli zložitejšiemu procesu syntézy nemožno tento spôsob predlžovania reťazca využívať do nekonečna [64, 65].



*Obrázok 13: Posun absorpčného a emisného maxima medzi (**22**) a (**23**) predĺžením konjugovaného reťazca o dve tiofénové jednotky [64]*

Ďalšou možnosťou je využitie chinoidného charakteru aromatických stavebných jednotiek. Pri úplnej delokalizácii elektrónov v konjugovanom reťazci jednoduchých a dvojitych väzieb by teoreticky mali mať všetky väzby uhlík–uhlík rovnakú dĺžku. Výsledkom by tak bolo dramatické zníženie energetického rozdielu hladín HOMO a LUMO. V realite to nie je možné dosiahnuť u lineárneho reťazca, kvôli značnej nestabilite takéhoto 1D systému. Naproti tomu u aromatických systémov možno vďaka preklápaniu dvojitych väzieb v reťazci pozorovať dve mezoméne formy, ktoré nie sú energeticky ekvivalentné. Zatiaľ čo aromatická forma (**24a**, *Obrázok 14*) je energeticky stabilnejšia, chinoidná (**24b**, *Obrázok 14*) má vyššiu energiu a vyznačuje sa užším zakázaným pásom [66].



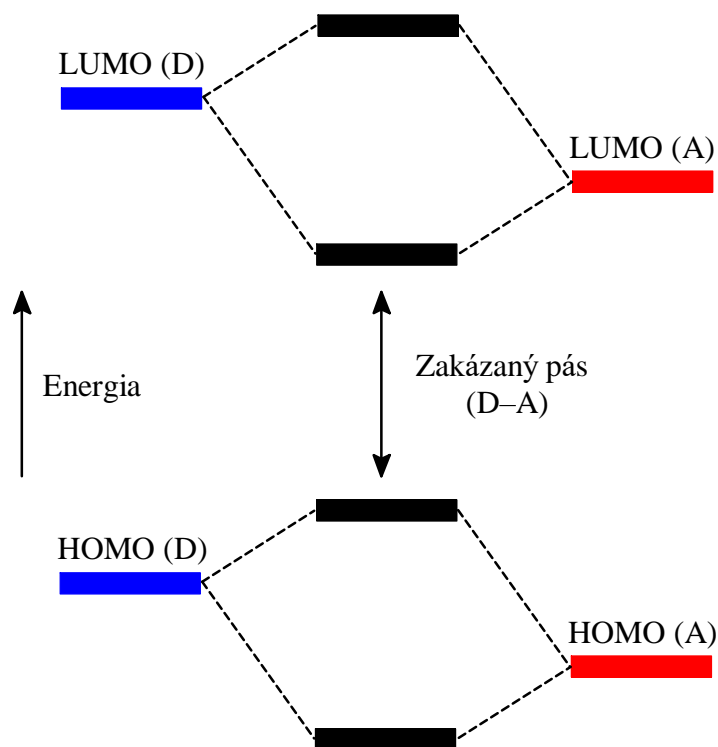
*Obrázok 14: Aromatická (**24a**) a chinoidná (**24b**) forma oligotiofenu [66]*

Energia potrebná na prechod z aromatickej na chinoidnú formu závisí priamo od stabilizačnej rezonančnej energie aromatickej jednotky. V aromatickej forme sú π -elektróny uzavreté v aromatickom kruhu a nemôžu sa tak delokalizovať pozdĺž hlavného reťazca. Šírku zakázaného pásu ovplyvňuje aj priestorová rotácia jednotlivých stavebných jednotiek okolo jednoduchej väzby. Veľké dihedrálne uhly medzi po sebe nasledujúcimi jednotkami obmedzujú delokalizáciu π -elektrónov pozdĺž konjugovaného hlavného reťazca a rozširujú tak zakázaný pás [63, 66].

Intermolekulárne interakcie hrajú významnejšiu úlohu pri materiálových technológiách, napríklad v pevnofázových tenkých vrstvách. V závislosti od vzájomného naskladania jednotlivých molekúl môže byť výsledkom zvýšená delokalizácia elektrónov medzi reťazcami, prípadne väzba excitónov, čo môže takisto viesť k zmene šírky zakázaného pásu [66, 67]. U systémov s objemnými bočnými reťazcami, alebo inými stericnými zábranami sú takéto interakcie obmedzené vzhľadom na horšie usporiadanie molekúl a väčšiu priestorovú vzdialenosť medzi jednotlivými reťazcami. Usporiadanie reťazcov môže okrem iného priamo ovplyvniť aj pohyblivosť nosičov náboja vo vrstve [63].

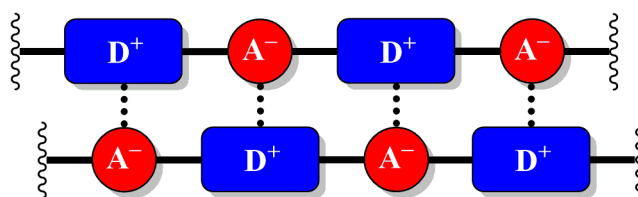
Na druhej strane je z hľadiska spracovateľnosti potrebné zabezpečiť rozpustnosť v bežných rozpúšťadlách, aby bolo možné využitie daného materiálu v tlačových a iných procesoch založených na depozícii z roztoku. Sú to práve intermolekulárne interakcie medzi reťazcami, ktoré sú síce významné pre úzky zakázaný pás, no zároveň aj bežne znižujú rozpustnosť a spracovateľnosť. Preto je veľmi dôležité nájsť akýsi kompromis medzi spracovateľnosťou a usporiadaním molekúl. Často sa to dá dosiahnuť zavedením alifatických bočných reťazcov ku konjugovanému hlavnému reťazcu. Tie nie len že podporujú tvorbu organizovaných štruktúr v pevnej fáze, ale tak isto aj pomáhajú zlepšovať rozpustnosť [63].

Najpriamejším a najdôležitejším spôsobom modulácie zakázaného pásu je pravidelné striedanie D a A stavebných jednotiek v rámci konjugovaného reťazca. Hybridizáciou energetických hladín HOMO (D) a LUMO (A) následne dochádza k zmenšeniu šírky zakázaného pásu (*Obrázok 15*) [63].



Obrázok 15: Efekt D–A štruktúry [63]

Významným dôsledkom D–A štruktúry je vznik chinoidnej povahy hlavného reťazca rezonanciou medzi $D-A$ a $D^+=A^-$, ktorá tak umožní väčšiu delokalizáciu elektrónov [62, 63]. Tento jav D–A systémov, ktorý sa nazýva „push-pull“ efekt, prispieva k efektívnemu prenosu náboja. Pri tomto type konjugovaných molekúl možno navyše očakávať veľmi kompaktné vrstvenie s tesnými $\pi-\pi$ interakciami medzi reťazcami a minimálnym odpudzovaním (Obrázok 16). Medzi molekulami tak vznikajú silné elektrostatické Coulombické interakcie. Dôležitú rolu hrá tak isto aj rozdiel v elektrónovej hojnosti jednotiek D a A, využitie silného D vedie k prevažne dierovej vodivosti (typu p), zatiaľ čo pri silnom A dochádza k elektrónovej vodivosti (typu n) [68, 69].



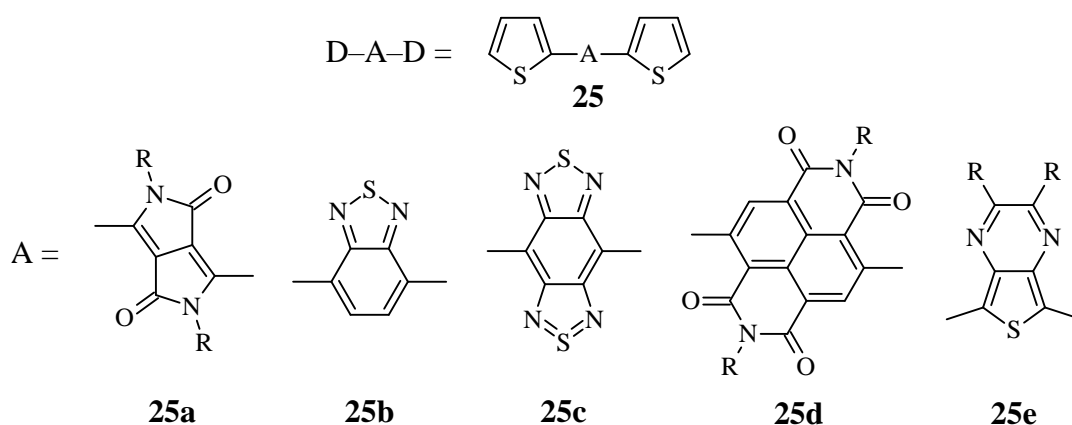
Obrázok 16: Usporiadanie D–A systémov [69]

2.2.2 D–A–D stavebné bloky

Systematickým molekulárnym dizajnom možno jednoducho ovplyvňovať optoelektrické vlastnosti organických molekúl zložených z D–A stavebných jednotiek. Pri syntéze materiálov s úzkym zakázaným pásom sa v súčasnosti ako efektívne D stavebné skupiny obvykle využívajú päťčlenné heterocyklické zlúčeniny ako pyrol, furán a najmä tiofén. Predmetom vývoja pokročilých D–A–D systémov (**25**, Obrázok 17) s využitím v organickej elektronike je tak predovšetkým hľadanie vhodných A jednotiek (**25a–e**, Obrázok 17) [58, 68]. Keďže šírku zakázaného pásu D–A systémov určuje hybridizácia HOMO (D) a LUMO

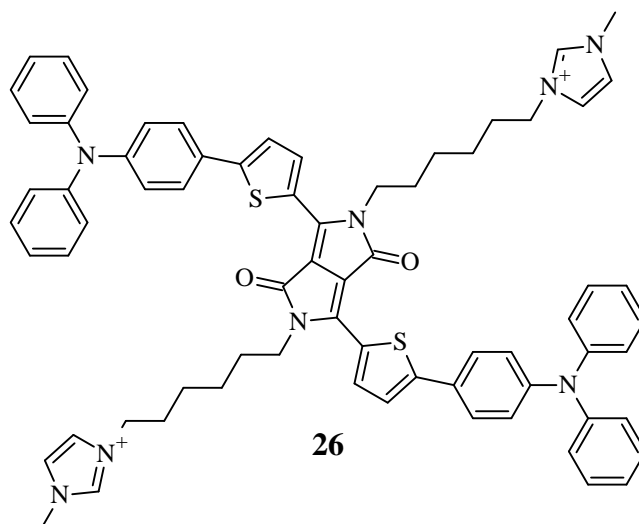
(A) a zároveň sa vyžaduje nízka hladina energie HOMO, tak optimalizácia energetického rozdielu týchto hladín cez LUMO je práve logickým dôvodom, prečo sa zameriavať na A jednotky. Navyše, u D–A–D stavebných blokov s dvomi tiofénovými jednotkami možno pomocou elektrochemických meracích techník doplnených o teoretické výpočty geometrie HOMO a LUMO odhadnúť efektivitu delokalizácie π -elektrónov a tým získať užitočné informácie o elektronickej povahe a vlastnostiach štruktúr takéhoto typu. Prehodnotenie rozličných stavebných blokov tak môže poskytnúť dôležitú perspektívu na pochopenie elektronickej podstaty vysoko výkonných polovodičov a teda na moduláciu energetickej úrovne HOMO a LUMO [59].

Z hľadiska syntézy má významný podiel na rozvoji nových materiálov pre organickú elektroniku, a najmä organických polovodičov, nedávny pokrok v oblasti kovom katalyzovaných cross-kaplingových reakcií podľa Suzukiho [70], Stilleho [71], Kumadu [72] či Negishiho [73], ktoré predstavujú efektívnu a spoľahlivú platformu pre tvorbu nových C–C σ -väzieb medzi arylóvymi skupinami. Vďaka týmto mocným syntetickým nástrojom je tak v podstate možné slobodne navrhovať a pripravovať cieľové štruktúry [59]. Cross-kaplingové reakcie sú ďalej bližšie popísané v kapitole 2.2.4, ich stručné porovnanie uvádza *Tabuľka 2*.



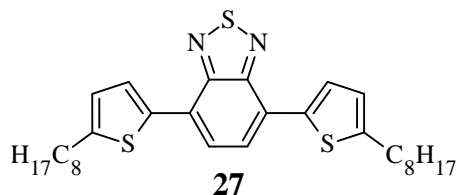
Obrázok 17: Populárne chemické štruktúry (**25a–e**) používané pre D–A–D systémy (**25**) [59, 68]

Li a kol. využili tento motív na prípravu fotosenzibilizátora na báze diketopyrrolopyrrolu (DPP) pre fotodynamickú terapiu nádorov (**26**, *Obrázok 18*). Získané nanočastice sa zameriavajú na mitochondrie, v ktorých dokážu produkovať tepelnú energiu a singletový kyslík. Deje sa tak po ožiarení laserom lúčom o vlnovej dĺžke 635 nm, ktorý je zároveň ideálne kompatibilný s bunkami. Dôležitou výhodou týchto nanočastíc je aj ich schopnosť vstupovať dovnútra buniek, respektíve mitochondrií. *In vivo* aj *in vitro* testovanie preukázalo vysoký protinádorový efekt, čo môže znamenať potenciálne využitie pri liečbe rakoviny [74].



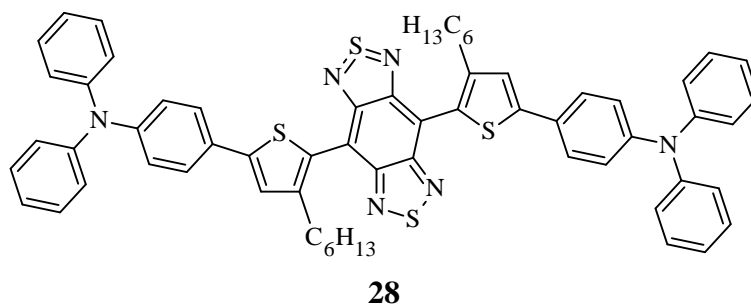
Obrázok 18: Chemická štruktúra derivátu DPP (**26**) pre fotodynamickú terapiu [74]

Dang a kol. syntetizovali 4,7-di(2-thienyl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol, ku ktorému pripojili dva lineárne oktylové reťazce (**27**, Obrázok 19). Oproti nesubstituovanému derivátu sa im takto podarilo dosiahnuť pozoruhodné zlepšenie fluorescenčných vlastností daných nanočastíc, ako aj tenkých vrstiev. Vďaka inkorporovaným alkylovým skupinám dochádza k tzv. efektívnej samoizolácii fluorofórov, ktorá zabraňuje π - π interakciám a účinne tak potláča prenos elektrónov a energie medzi fluorofórmi. Tento koncept bol potvrdený aj pomocou simulácií molekulovej dynamiky. Následnou modifikáciou povrchu nanočastíc biokompatibilnými molekulami bola dosiahnutá vynikajúca dispergovateľnosť vo vode, biokompatibilita a zlepšená odolnosť voči fotovybieleniu. Výsledný produkt bol úspešne použitý aj pri zobrazovaní živých buniek [75].



Obrázok 19: Chemická štruktúra derivátu benzothiadiazolu (**27**) pre biozobrazovanie [75]

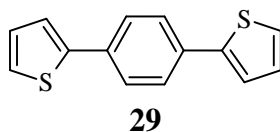
Na problematiku biozobrazovania sa zamerali aj Liu a kol. a vyvinuli nový vysoko výkonný fluorofór pre blízku infračervenú oblasť spektra s využitím benzobisthiadiazolu ako silnej A skupiny (**28**, Obrázok 20). Vďaka kombinácii prekrútenia geometrie hlavného reťazca a otáčaniu trifenylamínu ako molekulového rotoru sa výsledné nanočastice vyznačujú maximom emisie pri 1 030 nm a kvantovým výťažkom 11 %. Na biozobrazovanie boli ako nosiče týchto nanočastíc použité neutrofily, ktoré sa bežne využívajú na penetráciu do mozgových tkanív, keďže sú schopné prenikať cez hematoencefalickú bariéru a zhromažďovať sa v mieste zápalu. Výsledkom je významné zlepšenie pomeru signálu k pozadiu a vizualizácia hlboko lokalizovaného mozgového zápalu aj cez neporušenú pokožku hlavy a lebku [76].



Obrázok 20: Chemická štruktúra derivátu benzobisthiadiazolu (**28**) pre biozobrazovanie [76]

2.2.3 Para-bis(2-thienyl)fenylén

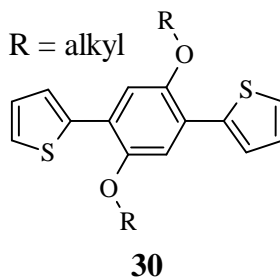
Ako už bolo spomenuté v predchádzajúcich kapitolách, štrukturálna modifikácia konjugovaného reťazca je osvedčená a efektívna metóda na prípravu materiálov so zaujímavými mechanickými, elektrickými, elektrochemickými a optickými vlastnosťami. Vďaka širokému portfóliu možností na substitúciu, či už benzénového alebo tiofénového kruhu, a vďaka sľubne vyzerajúcemu spojeniu vlastností polyfenylénu a polytiofénu preto vznikol záujem o syntézu polymérov a oligomérov, u ktorých sú v hlavnom reťazci zakomponované obe tieto jednotky. Para-bis(2-thienyl)fenylén (**29**, Obrázok 21) preto predstavuje solídny základný kameň pre prípravu pokročilých materiálov s využitím v organickej elektronike [77].



Obrázok 21: Chemická štruktúra para-bis(2-thienyl)fenylénu (**29**)

2.2.3.1 Substitúcie na fenyléne

Oligoméry na báze 1,4-dialkoxy-2,5-bis(2-thienyl)fenylénu (**30**, Obrázok 22) patria medzi vysoko regioregulárne zlúčeniny so zaujímavými vlastnosťami. Prítomnosť polárnych alkoxy skupín zabezpečuje excelentnú adhéziu ku skleneným povrchom a zároveň umožňuje tvorbu homogénnych tenkých vrstiev. V roztoku vykazujú tieto typy molekúl vysokú úroveň fluorescencie, ktorá môže byť polarizovaná nanesením roztoku polyméru na vrstvu teflónu. Navyše, veľmi úzka šírka zakázaného pásu a nízky oxidačný potenciál sú znakom rozsiahleho π -konjugovaného systému. Polymerizáciou thienylén-2,5-dialkoxyfenylénu vzniká systém s vysokým stupňom samoorganizácie, vytvárajú sa tak lamelárne štruktúry stabilizované π - π interakciami medzi jednotlivými reťazcami [78–80].



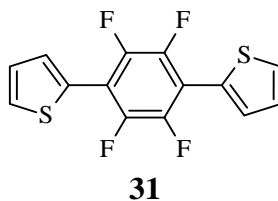
Obrázok 22: Chemická štruktúra 1,4-dialkoxy-2,5-bis(2-thienyl)fenylénu (**30**)

Striedavou sekvenciou medzi thienylénovou a 2,5-dialkoxyfenylenovou jednotkou vzniká rozsiahly π -konjugovaný systém s malým rozdielom medzi hladinami π a π^* aromatických kruhov. Zároveň sa v tomto systéme vyskytuje veľký rozdiel energií π orbitálov (ΔE^π) delokalizovaných nad 2,5-dialkoxyfenylenovou časťou a thienylénovými fragmentami. Malý rozdiel hladín HOMO a LUMO, ktorý vedie k absorpcii vo viditeľnej časti spektra, je zapríčinený najmä vysokou úrovňou hladiny HOMO, ktorá indukuje malý oxidačný potenciál. Dôvodom veľmi vysokej hodnoty ΔE^π je na jednej strane energia a tvar (π_1^{Ph} a π_2^{Ph} sú lokalizované na uhlíku viazanom na thienylénovú skupinu blízko k π_1^{Th}) izolovaných fragmentov a na druhej strane prítomnosť nekovalentných interakcií S–O, ktoré spôsobia zmenšenie dihedrálneho uhlu medzi thienylénovým a fenylenovým kruhom a následne dobré prekryvanie π -orbitálov. S–O interakcia je takisto pravdepodobne podstatou elektrostatickej povahy tohto systému. Za zmienku stojí aj to, že na rozdiel od substitúcií alkylových skupín, ktoré síce zlepšujú rozpustnosť, no porušujú konjugáciu, substitúcie alkoxy skupín poskytujú dobre rozpustné systémy a zároveň lepšiu konjugáciu medzi aromatickými kruhmi. Okrem toho, prítomnosťou π – π interakcií medzi reťazcami sú podporené vodivostné vlastnosti materiálu, napríklad vysoká mobilita náboja, čo je možné využiť napríklad v organických tranzistoroch alebo fotovoltaike. Navyše, takéto usporiadanie thienylénu a 2,5-dialkoxyfenylenovej jednotky vedie k relatívne vysokým absorpčným maximám, vďaka čomu tieto materiály nachádzajú uplatnenie aj v optoelektronických zariadeniach ako sú elektroluminiscenčné diódy a solárne články [80].

Častou a významnou stratégiou pri navrhovaní nových výkonných polovodičových materiálov pre elektronické zariadenia budúcej generácie je aj inkorporácia A atómu halogénu do štruktúry organických polovodičov. Fluorácia π -konjugovaných oligomérov umožňuje upravovať ich fyzikálno-chemické vlastnosti, obzvlášť významný je vplyv na typ vodivosti, ktorú možno týmto spôsobom úspešne zmeniť z dierovej na elektrónovú. Nemenej dôležitým faktorom je aj stupeň fluorácie a takisto aj pozícia tohto substituentu v štruktúre vodivých polymérov. Tu je možné pozorovať vplyv najmä na optoelektrické vlastnosti. Stabilizácia a delokalizácia hladiny HOMO a zníženie hladiny LUMO má za následok zúženie zakázaného pásu. To zároveň vedie k nárastu hodnôt faktoru plnenia, plošnej hustoty elektrického prúdu i tzv. napätia na prázdno, čím sa zvyšuje účinnosť premeny energie u organických fotovoltaičných článkov. Fluoráciou je ďalej možné zlepšiť absorpciu svetla, mobilitu náboja či separáciu fáz [81–83].

V prípade para-bis(2-thienyl)-2,3,5,6-tetrafluórfenylenú (**31**, *Obrázok 23*) je zaujímavé pozorovať vplyv nekovalentných interakcií na vlastnosti tohto materiálu. Vodíková väzba F–H napomáha vzniku samoorganizovaných štruktúr tzv. „self-assemble molecules“, ktoré sú veľmi dôležité pre prenos elektrického náboja. U nesubstituovaného benzénu je aromatické jadro centrom záporného náboja. Pri fluorácii dochádza vplyvom vysokej elektronegativity fluóru k prepolarizácii aromatického kruhu, ktorý sa následne stáva centrom kladného náboja a vytvára sendvičové komplexy s nefluorovaným tiofénom, ktorý nesie parciálny záporný náboj. Táto vlastnosť fluorovaných zlúčenín je užitočná najmä z hľadiska potenciálnych aplikácií v oblasti organickej elektroniky, keďže týmto spôsobom vznikajú vysoko organizované molekulové systémy. V molekule, ktorá obsahuje fluorovanú i nefluorovanú

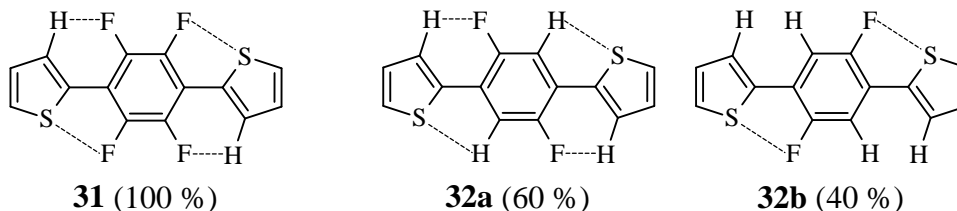
aromatickú časť bude pri skladaní molekúl vznikať posun, ktorý bude pozitívne vplývať na mobilitu náboja [84].



Obrázok 23: Chemická štruktúra para-bis(2-thienyl)-2,3,5,6-tetrafluórphenylén (**31**)

Ďalším typom nekovalentnej interakcie, ktorý vzniká pri fluorácii 1,4-bis(2-thienyl)fenylénu, je interakcia atómu fluóru s atómom síry tiofénového kruhu. Oproti vodíkovej väzbe F–H sa síce jedná o slabší typ nekovalentnej interakcie, napriek tomu ale prispieva k rigidizácii a orientácii štruktúry do kvazi-planárnej konformácie, čo má za následok zlepšenie vlastností materiálu, napríklad mechanickej flexibility [85].

Pri porovnaní stupňa fluorácie bolo zistené, že syntézou disubstituovaného derivátu para-bis(2-thienyl)-2,5-difluórphenylénu vzniká zmes dvoch konformérov v pomere 60:40 (**32a**:**32b**, Obrázok 24). Majoritne vzniká konformér stabilizovaný H–F a S–F nekovalentnými interakciami (**32a**), zatiaľ čo u minoritného je efekt stabilizačnej nekovalentnej interakcie S–F kompenzovaný nepriaznivým vplyvom sterických H,H-repulzií (**32b**) a jedná sa tak o menej stabilný konformér. Naproti tomu plne fluorovaný 1,4-bis(2-thienyl)-2,3,5,6-tetrafluórphenylén (**31**) existuje v jednej stabilnej konformácii stabilizovanej F–H a S–F nekovalentnými interakciami a bez nežiadúcich sterických H,H-repulzií [83].



Obrázok 24: Porovnanie tetrafluorovaného (**31**) a difluorovaného (**32a** a **32b**) derivátu z hľadiska nekovalentných interakcií [83]

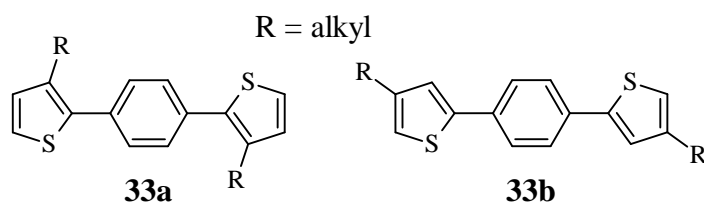
2.2.3.2 Substitúcie na tiofène

Najvyužívanejšími postrannými skupinami u konjugovaných oligomérov a polymérov sú alkylové reťazce. Obľúbené sú najmä kvôli ich schopnosti napomáhať rozpustnosti polymérnych systémov. Po inkorporácii alkylovej skupiny môžu k rozpustnosti organických materiálov prispieť dva faktory: (i) prídavné van der Waalsove interakcie medzi alkylovými reťazcami a rozpúšťadlom, ktoré zvyšujú celkovú energiu interakcie medzi organickými molekulami a rozpúšťadlom; (ii) vibračné pohyby alkylových reťazcov, ktoré môžu zničiť dobré usporiadanie molekúl v tuhom stave, čím sa znižujú interakcie medzi π -konjugovanými systémami. Konkurencia interakcií rozpustená látka–rozpustená látka a rozpustená látka–rozpúšťadlo určuje rovnováhu kryštalizácie a rozpúšťania, a teda reguluje samoorganizáciu organických polovodičov a ich vlastností [86].

Podľa vetvenia reťazca ich možno rozdeliť do dvoch základných skupín, a to na lineárne a rozvetvené postranné reťazce. Vďaka svojej komerčnej dostupnosti, sú v praxi najčastejšie používané lineárne alkylové reťazce s párnym počtom uhlíkov. Medzi najbežnejšie používané patria hexylový, oktylový či dodecylový reťazec. V posledných rokoch boli do štruktúry konjugovaných polymérov zavádzané aj dlhšie alkylové reťazce, ako napríklad tetradecylový či oktadecylový, pričom bol skúmaný najmä vplyv dĺžky reťazca na fyzikálno-chemické vlastnosti materiálov. Pozorovaný bol účinok na stupeň separácie fáz, mobilitu náboja, vzdialenosť medzireťazcových π - π interakcií či na kryštalickú štruktúru. Zároveň bolo zistené, že vhodnou voľbou lineárnej alkylovej skupiny možno podporiť samoorganizáciu polyméru vzájomným prepletaním a prelínaním reťazcov („interchain interdigitation“) a to vďaka menšiemu sterickému bráneniu v porovnaní s rozvetvenými reťazcami [87].

Medzi kľúčové parametre ale nepatrí len dĺžka reťazca implementovanej alkylovej skupiny, ale aj jej umiestnenie v štruktúre hlavného reťazca. U konjugovaných polymérov zabezpečuje delokalizácia π -elektrónov zvýšenú elektrónovú mobilitu, ktorá je ale do značnej miery obmedzená efektívnou dĺžkou konjugácie polyméru. Keďže tá je limitovaná torznou neusporiadanosťou pozdĺž hlavného reťazca polyméru, vhodným zvolením substituenej polohy alkylového reťazca možno optimalizovať π - π interakcie, sterické zábrany či väzobné uhly v molekule a tým ovplyvniť celkovú mobilitu náboja. Pozícia substituovanej alkylovej skupiny taktiež ovplyvňuje orientáciu alkylových reťazcov v tuhom stave, ktorá má potom vplyv na usporiadanie molekúl (prípadne vznik lamelárnych štruktúr) a v konečnom dôsledku na výkon zariadenia. Ďalší účinok polohy substituovanej alkylovej skupiny na vlastnosti materiálu vychádza z jej slabého D efektu, ktorý môže mať v niektorých prípadoch veľký vplyv na intermolekulárne interakcie [86].

U alkylovaného para-bis(2-thienyl)fenylénu je zaujímavé pozorovať vplyv substituovanej pozície na optické vlastnosti. Pokiaľ ide o fluorescenčné vlastnosti v tuhom skupenstve, skladanie molekúl v tesnej blízkosti nie je žiadúce kvôli intermolekulárnemu prenosu náboja s vnútornou konverziou, ktorý tlmí fluorescenciu [88]. Alkylové reťazce viazané k tiofénovému kruhu môžu byť orientované buď smerom dovnútra („in“), alebo von („out“) (**33a,b**, Obrázok 25). Pri substitúcii dodecylového reťazca s orientáciou „out“ tvorí táto alkylová skupina slabé vodíkové interakcie, čím vzniká voľná rotácia okolo tiofénového a benzénového jadra. Tento efekt vedie k nižšej rigidite centrálného konjugovaného jadra, molekulárnemu stohovaniu a zároveň aj k vysokým stratám energie v priebehu excitačno-relaxačného procesu, čo naznačuje pomerne veľký Stokesov posun. Výsledkom je nízky kvantový výťažok fluorescencie na úrovni 4 %. Alkyláciou do polohy „in“ dochádza k zvýšeniu sterického zábrany, ktorá zrejme bráni interakciám medzi konjugovanými jadrami, čo vedie k usporiadaniu prostredníctvom periférnych alkylových reťazcov. Kvantový výťažok v tuhom stave tak výrazne narastá, a to na približne 40 % [89].



Obrázok 25: Porovnanie „in“ (**33a**) a „out“ (**33b**) substituovanej polohy alkylového reťazca

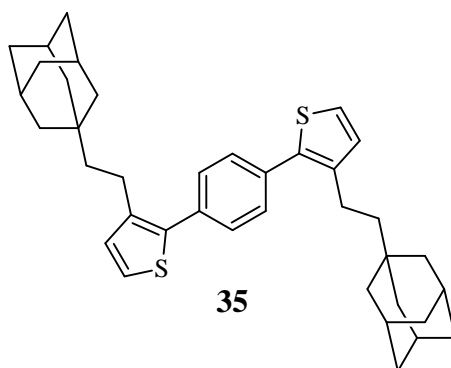
Alternatívnou možnosťou k inkorporácii alkylovej skupiny je využitie polycyklických alifatických uhl'ovodíkov, pričom najznámejšou triedou sú diamantoidy. Obdobne sa jedná o zlúčeniny tvorené len atómami uhlíka a vodíka, ktoré sú však usporiadané v niekoľkých prepojených kruhoch. Vďaka svojej štruktúre disponujú zaujímavými vlastnosťami ako mechanická i chemická odolnosť, optická priehľadnosť, široký zakázaný pás, vysoká odolnosť voči radiácií, biokompatibilita či vysoká tepelná stabilita a vodivosť. Najjednoduchším a doposiaľ najpreskúmanejším zástupcom je adamantán (**34**, *Obrázok 26*), pozostávajúci z troch spojených cyklohexánových kruhov v stoličkovej konformácii, atómy uhlíka tak môžu v molekule zaujímať energeticky výhodné polohy. Práve štruktúra adamantánu je zodpovedná za vysokú stabilitu, pevnosť a rigiditu tohto systému [90].



34

*Obrázok 26: Chemická štruktúra adamantánu (**34**)*

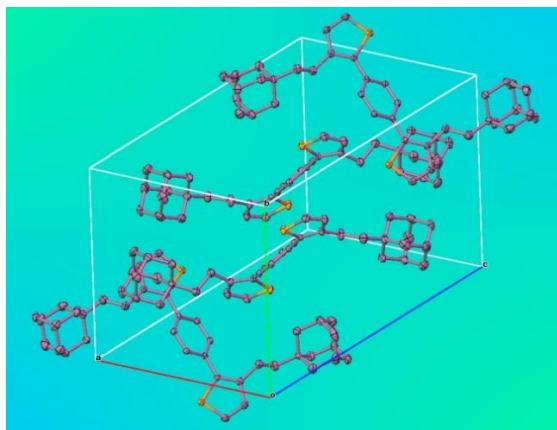
Unikátne vlastnosti adamantánu je možné využiť pre syntézu látky para-bis(3-(2-((3*r*,5*r*,7*r*)-adamantán-1-yl)etyl)tiofén-2-yl)fenylén (**35**, *Obrázok 27*) a dosiahnuť tak zaujímavú modifikáciu fluorescenčných vlastností základného konjugovaného skeletu para-bis(2-thienyl)fenylénu.



35

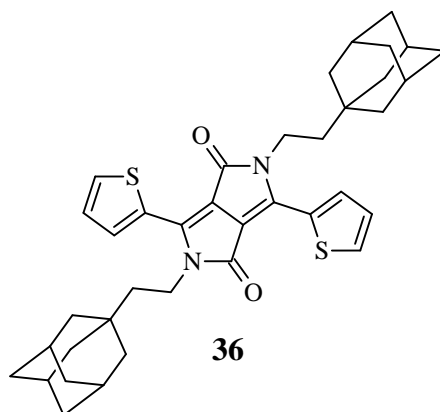
*Obrázok 27: Chemická štruktúra adamantyl-etylom substituovaného para-bis(2-thienyl)fenylénu (**35**)*

Adamantyl-etyl je inkorporovaný do štruktúry vo forme bočného reťazca a slúži ako solubilizačná skupina. Zároveň týmto spôsobom modifikácie dochádza k zlepšeniu tepelnej stability materiálu. Samoorganizácia a skladanie molekúl sa vďaka adamantylovej skupine prejavujú v silnejších intermolekulárnych interakciách a tým pádom sa zvyšuje bod topenia, ktorý nadobúda pomerne vysokú hodnotu na úrovni 250 °C. Objemná molekula adamantánu, ktorá sa nezapája do konjugovaného systému 1,4-bis(2-thienyl)fenylénu, stéricky zabraňuje intermolekulárnemu prenosu náboja, čím zamedzuje π - π interakciám medzi molekulami a zlepšuje fluorescenčné vlastnosti materiálu. Kvantový výťažok fluorescencie v pevnej fáze dosahuje vysokých hodnôt, viac než 50 %. Jedná sa o dôsledok vysokého stupňa samoorganizácie molekúl v priestore, ktorá bola preukázaná metódou röntgenovej difrakčnej analýzy (XRD). Tento jav spôsobujú molekulové párovanie adamantyl-etylových skupín a vodíkové mostíky medzi thienylom a adamantylom (*Obrázok 28*) [91].



Obrázok 28: XRD adamantyl-etylom substituovaného para-bis(2-thienyl)fenylénu (**35**) [91]

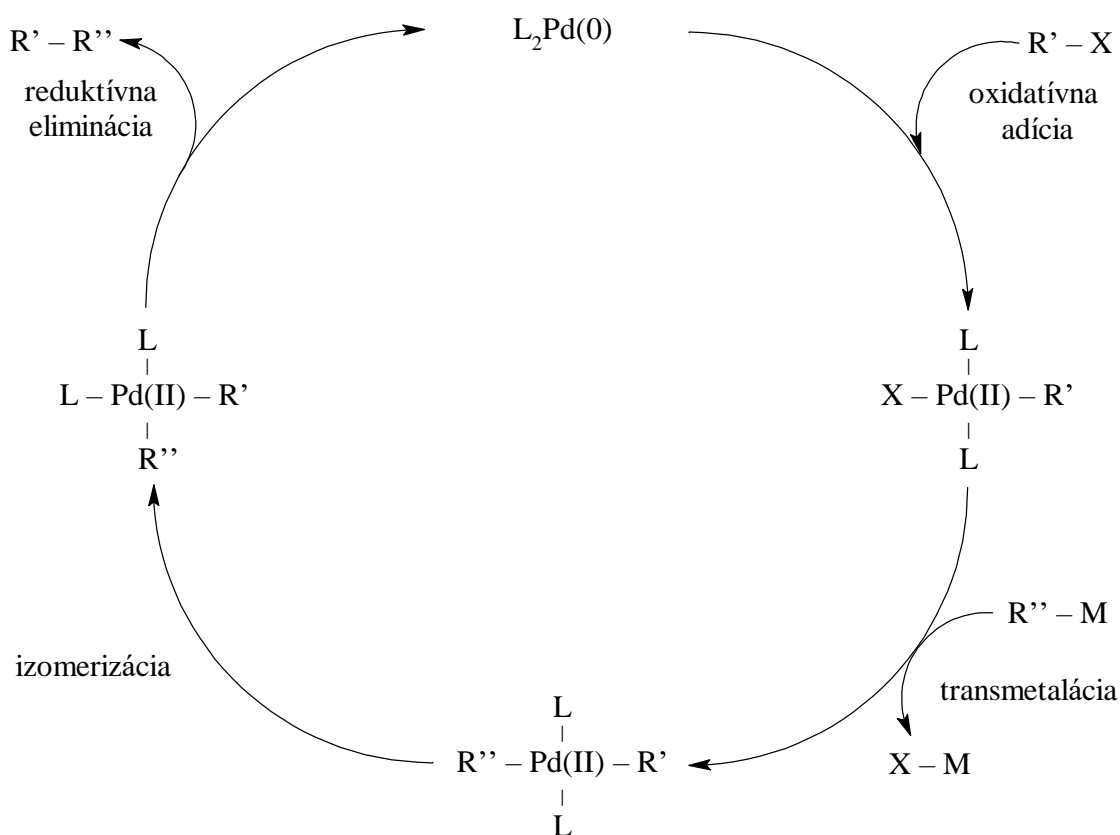
Kovalenko a kol. využili adamantyl-etylový postranný reťazec na syntézu tepelne stabilného a rozpustného vysoko výkonného derivátu DPP (**36**, Obrázok 29). Vďaka svojej špecifickej štruktúre vytvára adamantán plošne centrovanú kubickú mriežku, molekuly tak do seba dokonale zapadajú a vytvárajú pevný a stabilný kryštál. Táto vlastnosť adamantánu má výrazný vplyv na fyzikálne vlastnosti derivátu a podobne ako v predchádzajúcom prípade aj tento raz bola dosiahnutá veľmi vysoká hodnota bodu topenia, a síce na úrovni 323 °C. Adamantyl-etylóva skupina zároveň prispieva k zvýšenej planarite konjugovaných jednotiek tiofénu a DPP v pevnej fáze, vďaka čomu vykazuje pripravený derivát ambipolárne chovanie. Zároveň sa vďaka zhlukovaniu adamantánových fragmentov, čo bolo potvrdené pomocou XRD, skracuje vzdialenosť medzi konjugovanými jednotkami, čo vedie k zvýšeniu mobility náboja. Kombinácia dobrej rozpustnosti, vysokej mobility náboja a tepelnej stability tak umožňuje praktické využitie širokej škály lacných technológií pre prípravu funkčných zariadení, ako sú napríklad metódy nanášania z roztoku alebo tlač tenkých vrstiev [92].



Obrázok 29: Chemická štruktúra adamantyl-etylom substituovaného derivátu DPP (**36**) [92]

2.2.4 Syntéza s využitím cross-kaplingových reakcií

Podstatou cross-kaplingových reakcií je vznik novej C–C väzby medzi nukleofilom (napríklad Grignardové činidlo, organozinkové alebo organocínaté zlúčeniny) a elektrofilom (alkyl alebo aryl halogenidy) prostredníctvom kovového katalyzátoru (najčastejšie komplex paládia). Mechanizmus reakcie sa skladá z troch základných krokov: (i) oxidatívna adícia, (ii) transmetalácia a (iii) redukčná eliminácia (Obrázok 30) [93].

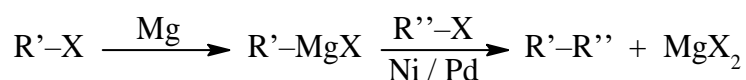


Obrázok 30: Obecný mechanizmus cross-kaplingových reakcií [93]

Reakcia začína adíciou halogenidu $R'-X$ na komplex $L_2Pd(0)$ za vzniku $R'L_2Pd(II)X$, kde L reprezentuje ligand. Pri následnej transmetalácii je anión halogenidu substituovaný nukleofilom R'' . Po izomerizácii a nakoniec reduktívnej eliminácii sa komplex rozpadá, produktom je $R'-R''$ s novou C–C väzbou. Súčasne sa regeneruje kovový katalyzátor, ktorý tak vstupuje do ďalšej reakcie a celý cyklus sa opakuje [93].

2.2.4.1 Kumada cross-kapling

Reakcia organohalogenidu s Grignardovým činidlom za tvorby príslušného produktu s použitím komplexu niklu, prípadne paládia ako katalyzátoru sa nazýva Kumada cross-kapling (Obrázok 31). Patrí medzi významné reakcie pre tvorbu C–C väzby, vo veľkej miere sa využíva najmä pri syntéze organických štruktúr s konjugovaným systémom väzieb. Príprava Grignardovho činidla, či už z nasýtených, alebo z nenasýtených zlúčenín, je veľmi jednoduchá, avšak použitý halogenid musí mať viazaný atóm halogénu na sp^2 uhlíku [93, 94].



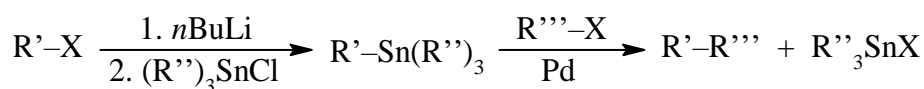
Obrázok 31: Zjednodušený zápis Kumada cross-kaplingu [94]

Asi najväčšou nevýhodou tejto syntetickej cesty je nežiadúca tvorba homokaplingu, ktorý vzniká pri redukcii centrálného atómu kovového katalyzátora do oxidačného stupňa 0 hneď v prvej fáze reakcie. Množstvo homokaplovaného vedľajšieho produktu teda závisí na kvantite použitého katalyzátora, výhodné je takisto jeho postupné dávkovanie do reakčnej zmesi v menších porciách. Ďalším obmedzením je aj nekompatibilita Grignardových

reagentov s funkčnými skupinami ako je esterová, amidová, kyáno alebo amino a takisto aj nízka stabilita týchto organohorečnatých zlúčenín [94].

2.2.4.2 Stille cross-kapling

Na tvorbu nových C–C väzieb sa často používa aj Stille cross-kapling, ktorý spočíva v reakcii medzi organostanánom a arylovým halogenidom (Obrázok 32). Reakčné podmienky sú v tomto prípade veľmi tolerantné k mnohým funkčným skupinám. Organostanány sú na rozdiel od Grignardových činidiel stabilné, sú jednoduché na prípravu a často aj komerčne dostupné. Cínaté intermediáty je pritom možné pripraviť zo širokej škály uhl'ovodíkových zvyškov ako aryl, alkyl, benzyl, alkynyl či alkenyl. Ako kovový katalyzátor sa najčastejšie používajú komplexy paládia. Pred samotnou reakciou je takisto možné predmetný halogenid účelovo a špecificky funkcionalizovať a aj preto sa Stille cross-kapling tak často používa pri syntéze funkčných oligomérov a polymérov s požadovanými vlastnosťami [94, 95].

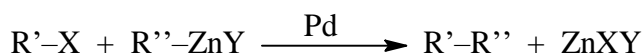


Obrázok 32: Zjednodušený zápis Stille cross-kaplingu [94]

Asi najväčšou nevýhodou Stilleho reakcie je tvorba vysoko toxických halogenovaných cínatých vedľajších produktov typu R_3SnX , ktoré sú škodlivé pre životné prostredie. Kompletne odstránenie cínu z konečného produktu je pritom takisto náročné. Navyše, fosfinové ligandy, ktoré sa používajú na stabilizáciu katalyzátoru, sú veľmi drahé a potenciálne taktiež toxické. Ďalším limitujúcim faktorom je obmedzené využitie objemného trialkyl cín chloridu pri stericky bránených substrátoch [94, 95].

2.2.4.3 Negishi cross-kapling

Medzi nemenej významné reakcie patrí aj Negishiho cross-kapling (Obrázok 33). Syntéza prebieha s halogenidami odvodenými od rôznych skupín, ako arylová, vinylová, benzylová či allylová. V tomto prípade sa ako organokovové reagenty najčastejšie používajú zlúčeniny zinku, menej často hliníku či zirkónia. Organozinkové zlúčeniny pritom vykazujú slabú povahu Lewisovej kyseliny a to vďaka vysoko kovalentnému charakteru väzby uhlík–zinok. Negishi kapling ťaží z tejto nízkej reaktivity, ktorá umožňuje priamy chemoselektívny cross-kapling funkčných organozinkových reagentov do organických štruktúr. Medzi výhody tejto metódy teda patrí ideálna rovnováha medzi reaktivitou a chemoselektivitou, a s tým spojená aj vysoká efektivita a výťažnosť reakcie. Ďalším pozitívom je jednoduchosť syntézy, keďže organokovy zinku je možné produkovať *in situ* a následne priamo použiť do cross-kaplingovej reakcie. Navyše, na rozdiel od organostanánov v Stille cross-kaplingu, sú organozinkové reagenty neškodné pre životné prostredie [96, 97].



Obrázok 33: Zjednodušený zápis Negishi cross-kaplingu [96]

Najväčšou nevýhodou v porovnaní so Stille alebo Suzuki cross-kaplingom je obmedzená kompatibilita organozinkových reagentov s niektorými bežnými funkčnými skupinami. Navyše sú tieto reagenty aj citlivé na prítomnosť kyslíka či vody [97].

Tabuľka 2: Stručné porovnanie cross-kaplingových reakcií

Typ cross-kaplingu	Výhody	Nevýhody
Kumada	<ul style="list-style-type: none"> - jednoduchá príprava a dostupnosť Grignardovho reagentu - možné použitie aj nikelnatých katalyzátorov - mierne reakčné podmienky 	<ul style="list-style-type: none"> - Grignardov reagent sa ľahko rozkladá vo vlhkom prostredí - obmedzená kompatibilita s niektorými funkčnými skupinami - kvantum horčíkového odpadu
Stille	<ul style="list-style-type: none"> - dostupnosť cínatých zlúčenín - stálosť cínatých zlúčenín - dobrá kompatibilita s viacerými funkčnými skupinami 	<ul style="list-style-type: none"> - toxicita a vysoká cena cínatých zlúčenín - nevhodný pre veľkovýrobu - obmedzené použitie pre sterické zábrany trialkyl cín chloridu
Negishi	<ul style="list-style-type: none"> - jednoduchá príprava a vysoká reaktivita organozinkových zlúčenín - kompatibilita organozinkových zlúčenín so životným prostredím - možné použitie aj nikelnatých katalyzátorov 	<ul style="list-style-type: none"> - obmedzená kompatibilita s niektorými funkčnými skupinami - citlivosť na vlhkosť a kyslík

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Chemikálie

Fisher Scientific, spol. s r.o.:

2-aminobenzothiazol (97%), metyl-*terc*-butyléter (MTBE) (p.a., 99.5%)

Lach-Ner, spol. s r.o.:

aktívne uhlie (veľkosť častíc > 80 µm), hydrogenuhličitan sodný (NaHCO₃) (p.a.), chlorid sodný (NaCl) (p.a.), kyselina sírová (H₂SO₄) (p.a., 96%), tetrahydrofurán (THF) (HPLC grade), uhličitan sodný (Na₂CO₃) (p.a.)

Linde Gas a.s.:

argón

PENTA, spol. s r.o.:

acetón (p.a., 99%), anilín (p.a., 99.5%), dichlórmétán (DCM) (p.a., 99.8%), etanol (p.a., 96%), fluorid draselný (KF) (p.a.), chloroform (p.a., 99.8%), kyselina bromovodíková (HBr) (p.a., 48%), kyselina chlorovodíková (HCl) (p.a., 35%), metanol (p.a., 99.8%), *n*-heptán (p.a., 99%), petroléter (PE) (p.a., 40–65 °C), síran sodný (Na₂SO₄) (p.a.), toluén (p.a., 99%)

PROVISCO CS S.r.o.:

1-adamantánetanol (98%)

Sigma-Aldrich, spol. s r.o.:

1,2-dichlóretán (bezvodý, 99.8%), 1,4-dibrómbenzén (98%), 1-brómdodekán (97%), 2-metyltetrahydrofurán (metyl-THF) (≥99%), 3-brómtiofén (97%), deuterovaný dimetylsulfoxid (99.96 atóm. % D), deuterovaný chloroform (99.96 atóm. % D), dietyl éter (99.5%), horčík (≥99.5%), Chlorid [1,3-bis(difenylfosfino)propán]nikelnatý (Ni(dppp)Cl₂), *iso*-propylmagnézium chlorid (*i*PrMgCl) (2.0 M roztok v THF), jód (≥99.8%), kremelina (Celite 545), *N,N*-dimetylformamid (DMF) (bezvodý, 99.8%), *N*-brómsukcínimid (NBS) (99%), *n*-butyllítium (*n*-BuLi) (1.6 M roztok v hexánoch), *N*-formylpiperidín (NFP) (99%), silikagél 60 Å (220-440 mesh), tetrakis(trifenylfosfin)paládium (Pd(PPh₃)₄) (99%), THF (bezvodý, ≥99.9%), tributylcín chlorid ((Bu)₃SnCl) (96%), trichlorid-oxid fosforečný (POCl₃) (98.5%)

3.2 Prístroje

Analytické váhy KERN ABJ 220-4M

Anton Paar monowave 300 (reaktor pre mikrovlnnú syntézu)

Automatické pipety 100–1 000 µL, 1–10 mL (orange Scientific), 20–200 µL (Biohit Proline)

Bodotávok s mikroskopom, pracovný rozsah do 320 °C (presnosť ± 2 %) – Kofler

FT-NMR spektrometer Bruker Avance III 500 MHz (chemický posun uvádzaný v ppm sa vzťahuje na signál trimetylsilánu = 0.00 ppm, ako vnútorného štandardu)

Chromatografia na tenkej vrstve (TLC), Al-platničky 20 x 20 cm so silikagélom 60 – Supelco

Kombinovaná chladnička s mrazničkou AEG Santo

Magnetické miešadlo s ohrevom Heidolph Hei-Tec s teplotným čidlom Pt1000

Magnetické miešadlo s ohrevom IKA® RCT basic safety control s teplotným čidlom ETS D5

Membránová vákuová výveva Vacuubrand MV 2 37

Ponorný chladič Julabo FT 902

Predvážky Scaltec SPB52

Rotačná olejová výveva Siemens D-91056

Teplovzdušná pištoľ Steinel® HL 2010 E

Thermo Scientific Trace™ 1300 plynový chromatograf/ITQ 700™ hmotnostný spektrometer s iónovou pascou (GC-MS)

Ultrazvuková čistička Bandelin Sonorex RK 100 SH

Univerzálne indikátorové papieriky pre rozsah pH 0–12

UV lampa ručná, 254/365 nm – detektor pre TLC

Vákuová rotačná odparka Heidolph Hei-VAP HL s integrovanou reguláciou vákua

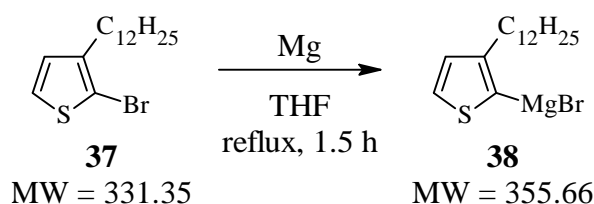
Vyhrievaný vákuový desikátor Vacuo-Temp

Výrobník ľadu ITV Q 40 C Aire Inox

3.3 Príprava derivátov s dodecylovým postranným reťazcom

3.3.1 Príprava základného triméru (40)

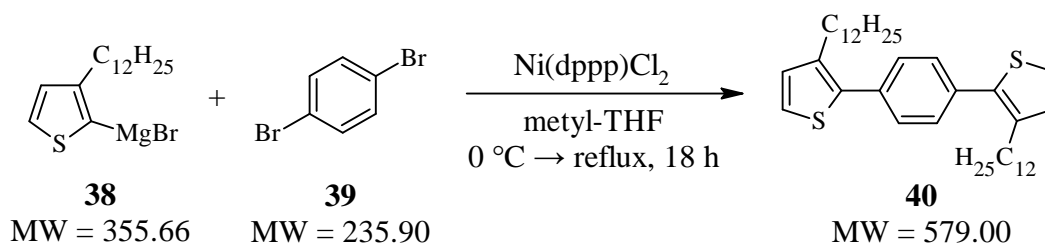
3.3.1.1 Príprava Grignardovho reagentu (38)



Obrázok 34: Reakčná schéma prípravy derivátu 38

Do 50 mL dvojhrdlej banky bolo nasýpaných 0.54 g (22.03 mmol) kovového horčíka. Banka bola precízne vysušená a privedená pod argónovú atmosféru. Pridaných bolo 10 mL bezvodého THF a tri zrníčka jódu. Po zahriatí na teplotu 80 °C (reflux) bolo do reakčnej zmesi za intenzívneho miešania pomaly prikvapkaných 5.00 g (15.09 mmol) látky **37** rozpustených v 10 mL bezvodého THF. Reakčná zmes bola miešaná približne 90 min, farba roztoku sa medzi tým zmenila zo svetlohnedej na oranžovo-hnedú. Priebeh reakcie bol monitorovaný pomocou GC-MS analýzy (Obrázok 63). Po preukázaní úplnej konverzie východiskovej látky (**37**) na Grignardov reagent (**38**) bol produkt reakcie bez ďalšej purifikácie okamžite použitý do Kumada cross-kaplingu (kapitoly 3.3.1.2 a 3.3.1.3). Celková premena východiskovej látky na produkt bola dokázaná aj gravimetricky, množstvo zvyškového horčíka po reakcii presne zodpovedá použitému teoretickému nadbytku (0.17 g).

3.3.1.2 Kumada cross-kapling



Obrázok 35: Reakčná schéma prípravy derivátu 40

Vo vysušenej 100 mL trojhrdlej banke pod argónovou atmosférou bolo rozpustených 1.57 g (6.66 mmol) látky **39** v 10 mL bezvodého metyl-THF. Po pridaní približne 15 mg

katalyzátoru Ni(dppp)Cl₂ bola reakčná zmes schladená na teplotu 0 °C. Do reakčnej zmesi bolo prikvapkané približne polovičné množstvo látky **38**, pripravenej podľa experimentu v kapitole 3.3.1.1, a následne bolo pridaných ďalších približne 15 mg katalyzátoru Ni(dppp)Cl₂. Farba roztoku reakčnej zmesi sa zmenila na čiernu. Po pridaní celého množstva látky **38** (predpokladaná koncentrácia 14.79 mmol) bolo pridaných ešte posledných asi 15 mg katalyzátoru Ni(dppp)Cl₂. Reakčná zmes bola vložená do predhriateho olejového kúpeľa a miešaná pri teplote 80 °C (reflux) asi 18 h. Reakcia bola ukončená naliatím reakčnej zmesi do 150 mL ľadovej destilovanej vody okyslenej 35% HCl (0.5 mL). Po 30 min intenzívneho miešania bol tento systém preliaty do oddeľovacieho lievika a extrahovaný toluénom. Spojená organická fáza bola premytá koncentrovaným roztokom NaHCO₃, destilovanou vodou a soľankou. Napokon bolo pridané aktívne uhlie a sušidlo (Na₂SO₄) a zmes bola za zníženého tlaku odfiltrovaná cez kremelinu. Rozpúšťadlo bolo odstránené na rotačnej vákuovej odparke, čím bolo získaných 4.74 g pevnej látky v čiernom oleji.

Surový produkt reakcie bol čistený pomocou kolónovej chromatografie s využitím silikagélu (100 g na 1 g surového produktu) ako stacionárnej fázy a *n*-heptánu ako mobilnej fázy. Proces bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (mobilná fáza *n*-heptán):

R_{F,1} = 0.20 – nečistota so svetlomodrou emisiou pri 365 nm.

R_{F,2} = 0.50 – produkt (**40**) s purpurovo-modrou emisiou pri 365 nm.

R_{F,3} = 0.60 – nečistota bez farebnej emisie.

R_{F,4} = 0.70 – nečistota bez farebnej emisie.

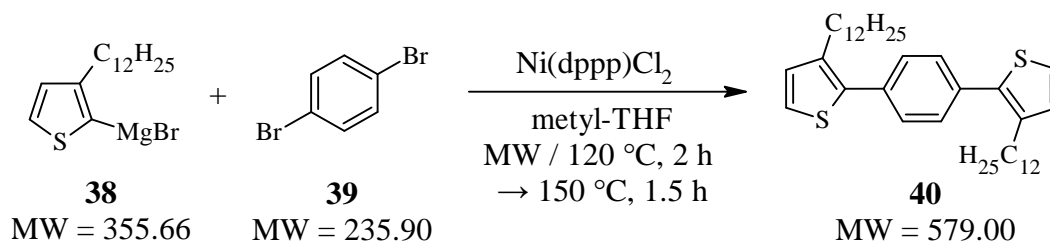
Frakcie obsahujúce produkt boli spojené a po odstránení rozpúšťadla bola získaných 1.51 g pevnej svetložltej látky, ktorá bola ešte ďalej čistená kryštalizáciou v MTBE pri teplote 2 °C.

Výtazok: 1.27 g (33 %) pevnej svetložltej látky (**40**).

Teplota topenia: stanovená – 53 °C, teoretická – 54–56 °C [91].

¹H NMR (Obrázok 65): δ (ppm) = 7.57 (s, 4H), 7.16 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H), 6.86 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H), 2.75–2.69 (m, 4H), 1.68–1.61 (m, 4H), 1.34–1.25 (m, 36H), 0.90–0.83 (m, 6H).

3.3.1.3 Kumada cross-kapling s využitím mikrovlnného reaktora



Obrázok 36: Reakčná schéma prípravy derivátu **40**

Vo vysušenom 20 mL mikrovlnnom reaktore pod argónovou atmosférou bolo rozpustených 43 mg (0.184 mmol) látky **39** v 5 mL bezvodého metyl-THF. Po ochladení na teplotu 0 °C bolo do reakčnej zmesi pomaly prikvapkaných 0.408 mmol (predpokladaná koncentrácia) látky **38**, pripravenej podľa experimentu v kapitole 3.3.1.1. Farba roztoku reakčnej zmesi sa zmenila na čiernu. Následne bolo pridaných približne 10 mg katalyzátoru Ni(dppp)Cl₂ a reakčná zmes bola vložená do mikrovlnného reaktora, kde bola uskutočnená reakcia podľa parametrov, ktoré popisuje Tabuľka 3. Po skončení procesu bola reakcia ukončená naliatím

reakčnej zmesi do 50 mL ľadovej destilovanej vody okyslenej 35% HCl (0.5 mL). Po 30 min intenzívneho miešania bol tento systém preliaty do oddeľovacieho lievika a extrahovaný toluénom. Spojená organická fáza bola premytá koncentrovaným roztokom NaHCO₃, destilovanou vodou a soľankou. Napokon bolo pridané aktívne uhlie a sušidlo (Na₂SO₄) a zmes bola za zníženého tlaku odfiltrovaná cez kremelinu. Rozpúšťadlo bolo odstránené na rotačnej vákuovej odparke, čím bolo získaných 133 mg pevnej látky v čiernom oleji.

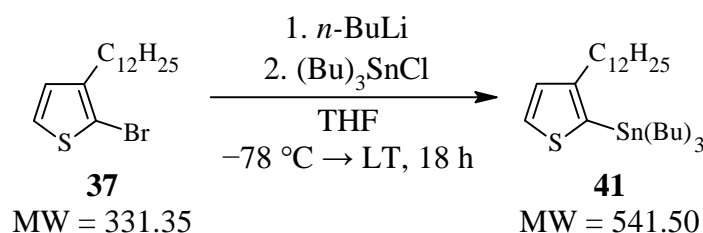
Surový produkt reakcie bol čistený obdobným spôsobom ako v kapitole 3.3.1.2.

Výtťažok: 36 mg (34 %) pevnej svetložltej látky (**40**).

Tabuľka 3: Parametre metódy pre syntézu **40** v mikrovlnnom reaktore Kumada cross-kaplingom

Úkon	Čas/teplota
Rýchly ohrev	120 °C
Udržiavanie teploty	2 h/120 °C
Rýchly ohrev	150 °C
Udržiavanie teploty	1.5 h/150 °C
Ochladenie	50 °C

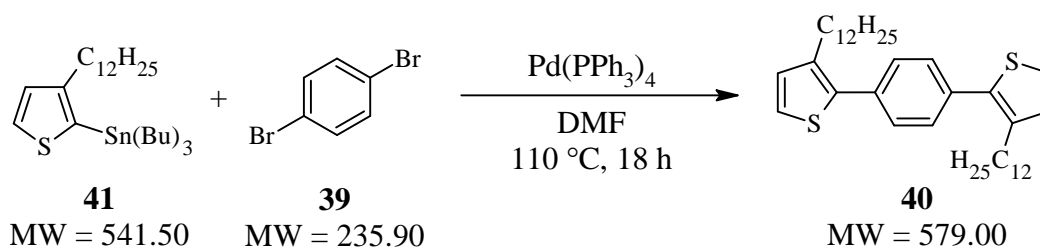
3.3.1.4 Príprava Stilleho reagentu (**41**)



Obrázok 37: Reakčná schéma prípravy derivátu **41**

Vo vysušenej 100 mL trojhrdlej banke pod argónovou atmosférou bolo rozpustených 5.00 g (15.09 mmol) látky **37** v 50 mL bezvodého THF. Po ochladení na teplotu -78°C bolo do reakčnej zmesi za intenzívneho miešania pomaly prikvapkaných 8.5 mL (13.58 mmol) 1.6 M roztoku *n*-BuLi. Reakčná zmes bola pri teplote -78°C miešaná 2 h. Následne bolo do reakčnej zmesi za intenzívneho miešania pomaly prikvapkaných 4.42 g (13.58 mmol) (Bu)₃SnCl. Reakčná zmes bola po samovoľnom zahriatí na laboratórnu teplotu miešaná 18 h. Reakcia bola ukončená naliatím reakčnej zmesi do 150 mL ľadovej destilovanej vody. Po 30 min intenzívneho miešania bol tento systém preliaty do oddeľovacieho lievika a extrahovaný dietyléterom. Spojená organická fáza bola premytá destilovanou vodou a soľankou. Napokon bolo pridané aktívne uhlie a sušidlo (Na₂SO₄) a zmes bola za zníženého tlaku odfiltrovaná cez kremelinu. Rozpúšťadlo bolo odstránené na rotačnej vákuovej odparke, čím bolo získaných 6.98 g žltej olejovitej látky (**41**). Produkt reakcie bol bez ďalšej purifikácie a analýzy okamžite použitý do Stilleho cross-kaplingu (kapitoly 3.3.1.5 a 3.3.1.6).

3.3.1.5 Stille cross-kapling



Obrázok 38: Reakčná schéma prípravy derivátu **40**

Vo vysušenej 100 mL trojhrdlej banke pod argónovou atmosférou bolo rozpustených 6.98 g (predpokladaná koncentrácia 12.89 mmol) látky **41**, pripravenej podľa experimentu v kapitole 3.3.1.4, 1.09 g (4.64 mmol) látky **39** a 15 mg katalyzátoru Pd(PPh₃)₄ v 30 mL bezvodého DMF. Reakčná zmes bola následne asi 30 minút prebublávaná argónom. Po zahriatí na teplotu 110 °C bola reakčná zmes miešaná asi 18 h. Reakcia bola ukončená naliatím reakčnej zmesi do 150 mL ľadovej destilovanej vody. Zmes bola zriedená s 50 mL toluénu, pridané bolo aj aktívne uhlie a výsledná zmes bola po 30 min intenzívneho miešania odfiltrovaná za zníženého tlaku cez kremelinu. Filtrát bol preliaty do oddeľovacieho lievika, kde bola izolovaná organická fáza premytá 1 M roztokom KF, destilovanou vodou a soľankou. Pôvodná vodná fáza z filtrátu bola ešte extrahovaná toluénom. Do spojenej organickej fázy bolo pridané sušidlo (Na₂SO₄) a zmes bola za zníženého tlaku odfiltrovaná cez kremelinu. Rozpúšťadlo bolo odstránené na rotačnej vákuovej odparke, čím bolo získaných 2.88 g pevnej látky v žlto-zelenom oleji.

Surový produkt reakcie bol čistený pomocou kolónovej chromatografie s využitím silikagélu (130 g na 1 g surového produktu) ako stacionárnej fázy a *n*-heptánu ako mobilnej fázy. Proces bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (mobilná fáza *n*-heptán):

R_{F,1} = 0.15 – nečistota so svetlomodrou emisiou pri 365 nm.

R_{F,2} = 0.35 – nečistota s modrou emisiou pri 365 nm.

R_{F,3} = 0.50 – produkt (**40**) s purpurovo-modrou emisiou pri 365 nm.

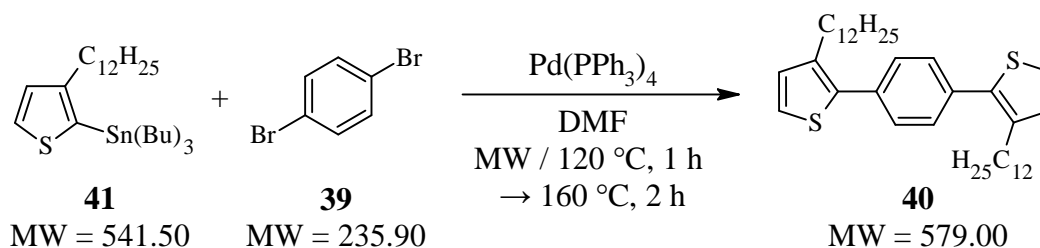
R_{F,4} = 0.65 – nečistota bez farebnej emisie.

R_{F,5} = 0.70 – nečistota bez farebnej emisie.

Frakcie obsahujúce produkt boli spojené a po odstránení rozpúšťadla bola získaných 1.40 g pevnej svetložltej látky, ktorá bola ešte ďalej čistená kryštalizáciou v MTBE pri teplote 2 °C.

Výtťažok: 0.73 g (27 %) pevnej svetložltej látky (**40**).

3.3.1.6 Stille cross-kapling s využitím mikrovlnného reaktora



Obrázok 39: Reakčná schéma prípravy derivátu **40**

Vo vysušenom 20 mL mikrovlnnom reaktore pod argónovou atmosférou bolo rozpustených 1.33 g (predpokladaná koncentrácia 2.21 mmol) látky **41**, pripravenej podľa experimentu v kapitole 3.3.1.4, 0.21 g (0.88 mmol) látky **39** a 10 mg katalyzátoru Pd(PPh₃)₄ v 5 mL bezvodého DMF. Reakčná zmes bola následne asi 30 minút prebublávaná argónom. Reakčná zmes bola vložená do mikrovlnného reaktoru, kde bola uskutočnená reakcia podľa parametrov, ktoré popisuje *Tabuľka 4*. Po skončení procesu bola reakcia ukončená naliatím reakčnej zmesi do 50 mL ľadovej destilovanej vody. Zmes bola zriedená s 20 mL toluénu, pridané bolo aj aktívne uhlie a výsledná zmes bola po 30 min intenzívneho miešania odfiltrovaná za zníženého tlaku cez kremelinu. Filtrát bol preliaty do oddeľovacieho lievika, kde bola izolovaná organická fáza premytá 1 M roztokom KF, destilovanou vodou a soľankou. Pôvodná vodná fáza z filtrátu bola ešte extrahovaná toluénom. Do spojenej organickej fázy bolo pridané sušidlo (Na₂SO₄) a zmes bola za zníženého tlaku odfiltrovaná cez kremelinu. Rozpúšťadlo bolo odstránené na rotačnej vákuovej odparke, čím bolo získaných 0.61 g pevnej látky v žlto-zelenom oleji.

Surový produkt reakcie bol čistený obdobným spôsobom ako v kapitole 3.3.1.5.

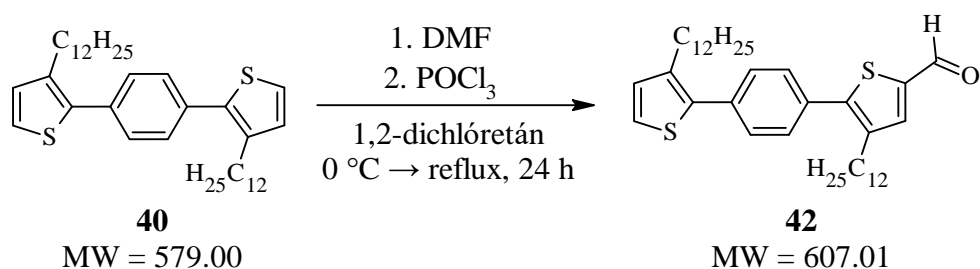
Výtťažok: 0.18 g (35 %) pevnej svetložltej látky (**40**).

*Tabuľka 4: Parametre metódy pre syntézu **40** v mikrovlnnom reaktore Stille cross-kaplingom*

Úkon	Čas/teplota
Rýchly ohrev	120 °C
Udržiavanie teploty	1 h/120 °C
Rýchly ohrev	160 °C
Udržiavanie teploty	2 h/160 °C
Ochladenie	50 °C

3.3.2 Príprava derivátu **42**

3.3.2.1 Formylácia derivátu **40** za podmienok Vilsmeier-Haackovej reakcie



*Obrázok 40: Reakčná schéma prípravy derivátu **42***

Vo vysušenej 50 mL Schlenkovej banke pod argónovou atmosférou bol rozpustený 1.00 g (1.73 mmol) látky **40** v 5 mL bezvodého 1,2-dichlóretánu. Po pridaní 135 µL (1.73 mmol) bezvodého DMF bola reakčná zmes asi 30 min prebublávaná argónom. Po ochladení na teplotu 0 °C bolo do reakčnej zmesi pridaných 245 µL (2.59 mmol) POCl₃. Reakčná zmes bola ešte asi 15 min miešaná v ľadovom kúpeli (heterogénny roztok). Po zahriatí na laboratórnu teplotu sa farba roztoku reakčnej zmesi zmenila na svetlooranžovú. Teplota reakčnej zmesi bola postupne v priebehu asi 45 min zvýšená na 90 °C (reflux), vznikol tak

tmavočervený homogénny roztok. Priebeh reakcie bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (mobilná fáza zmes PE/toluén v pomere objemov 1/1):

$R_{F,1} = 0$ – vedľajší produkt s intenzívnou modrou emisiou pri 365 nm.

$R_{F,2} = 0.4$ – produkt (**42**) s intenzívnou tyrkysovou emisiou pri 365 nm.

$R_{F,3} = 1$ – východisková látka (**40**) s intenzívnou purpurovo-modrou emisiou pri 365 nm.

Po približne 24 h bolo v reakčnej zmesi na základe TLC analýzy prítomné len malé množstvo východiskovej látky (**40**). Reakcia bola ukončená naliatím reakčnej zmesi do 50 mL destilovanej vody, pridaných bolo 0.5 g Na_2CO_3 a zmes bola miešaná pri vysokých otáčkach asi 30 min. Po ustálení zásaditého pH vodnej fázy (skontrolované pomocou univerzálneho pH indikátorového papieriku) bol systém preliaty do oddeľovacieho lievika a extrahovaný toluénom. Spojená organická fáza bola premytá destilovanou vodou a soľankou. Napokon bolo pridané aktívne uhlie a sušidlo (Na_2SO_4) a zmes bola za zníženého tlaku odfiltrovaná cez kremelinu. Rozpúšťadlo bolo odstránené na rotačnej vákuovej odparke, čím bolo získaných 1.06 g pevnej oranžovej látky.

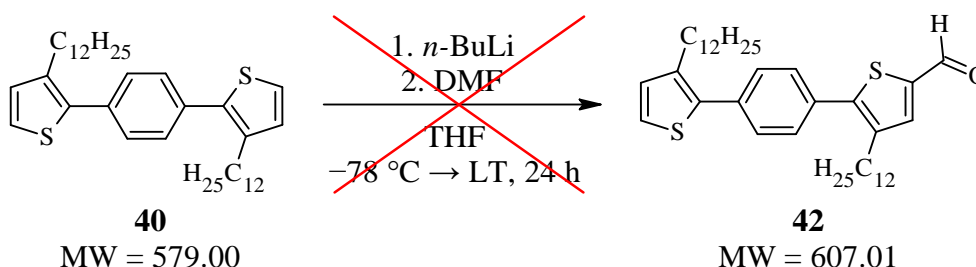
Surový produkt reakcie bol čistený pomocou kolónovej chromatografie s využitím silikagélu (80 g) ako stacionárnej fázy a zmesi PE/toluén v pomere 1/1 ako mobilnej fázy. Proces bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (viď odsek vyššie).

Výtťažok: 0.786 g (75 %) pevnej svetložltej látky (**42**).

Teplota topenia: 59 °C.

^1H NMR (Obrázok 66): δ (ppm) = 9.88 (s, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.53–7.48 (m, 4H), 7.27 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 7.01 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 2.73–2.69 (m, 4H), 1.68–1.61 (m, 4H), 1.34–1.25 (m, 36H), 0.89–0.86 (m, 6H).

3.3.2.2 Formylácia derivátu **40** pomocou *n*-BuLi a DMF



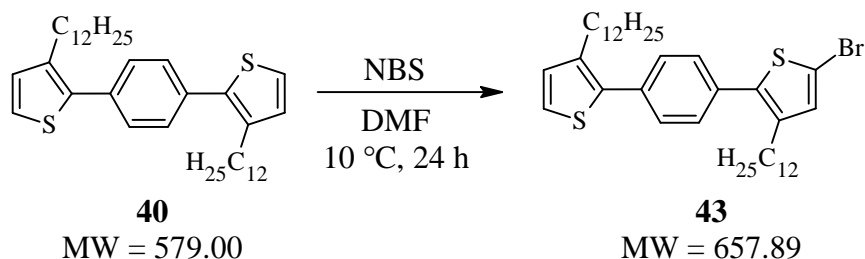
Obrázok 41: Reakčná schéma prípravy derivátu **42**

Vo vysušenej 25 mL trojhrdlej banke pod argónovou atmosférou bolo rozpustených 0.100 g (0.17 mmol) látky **40** v 15 mL bezvodého THF (homogénny roztok). Po ochladení na teplotu -78 °C vznikla svetložltá suspenzia. Do reakčnej zmesi bolo za intenzívneho miešania pomaly prikvapkaných 0.1 mL (0.17 mmol) 1.6 M roztoku *n*-BuLi. Reakčná zmes bola miešaná približne 1 h pri teplote -78 °C a potom ešte asi 10 min pri laboratórnej teplote. Reakčná zmes bola následne opäť schladená na -78 °C a pridaných bolo 30 μL (0.35 mmol) bezvodého DMF. Reakčná zmes bola po samovoľnom zahriatí na laboratórnu teplotu miešaná 24 h. Priebeh reakcie bol monitorovaný pomocou TLC analýzy, ani po 24 h nebol v reakčnej zmesi pozorovaný vznik produktu. Reakcia bola ukončená naliatím reakčnej zmesi do 100 mL destilovanej vody okyslenej 35% HCl (0.5 mL). Po 30 min intenzívneho miešania bol tento systém preliaty do oddeľovacieho lievika a extrahovaný toluénom. Spojená

organická fáza bola premytá koncentrovaným roztokom NaHCO_3 , destilovanou vodou a soľankou. Napokon bolo pridané aktívne uhlie a sušidlo (Na_2SO_4) a zmes bola za zníženého tlaku odfiltrovaná cez kremelinu. Rozpúšťadlo bolo odstránené na rotačnej vákuovej odparke, čím bolo získaných 95 mg žltej olejovitej látky.

Purifikáciou surovej zmesi pomocou kolónovej chromatografie s využitím silikagélu (8 g) ako stacionárnej fázy a *n*-heptánu ako mobilnej fázy bolo z reakcie naspäť získaných 77 mg (77 %) východiskovej látky (**40**).

3.3.2.3 Príprava intermediátu 43



Obrázok 42: Reakčná schéma prípravy derivátu **43**

Vo vysušenej 50 mL trojhrdlej banke pod argónovou atmosférou bolo rozpustených 0.185 g (0.32 mmol) látky **40** v 10 mL bezvodého DCM. Po pridaní 10 mL bezvodého DMF boli všetky nasledujúce úkony vykonané tak, aby sa zamedzilo prístupu svetla. Po ochladení na teplotu 10 °C bolo do reakčnej zmesi pomaly prikvapkaných 65 mg (0.35 mmol) NBS rozpustených v 3 mL bezvodého DMF. Priebeh reakcie bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (mobilná fáza *n*-heptán):

$R_{F,1} = 0.50$ – východisková látka (**40**) s intenzívnou purpurovo-modrou emisiou pri 365 nm

$R_{F,2} = 0.65$ – produkt (**43**) s modrou emisiou pri 365 nm.

$R_{F,3} = 0.80$ – vedľajší produkt s modrou emisiou pri 365 nm.

Po približne 24 h bolo v reakčnej zmesi na základe TLC analýzy prítomné len malé množstvo východiskovej látky (**40**). Reakcia bola ukončená naliatím reakčnej zmesi do 200 mL ľadovej destilovanej vody. Po 30 min intenzívneho miešania bol tento systém preliaty do oddeľovacieho lievika a extrahovaný chloroformom. Spojená organická fáza bola premytá destilovanou vodou a soľankou. Napokon bolo pridané aktívne uhlie a sušidlo (Na_2SO_4) a zmes bola za zníženého tlaku odfiltrovaná cez kremelinu. Rozpúšťadlo bolo odstránené na rotačnej vákuovej odparke, čím bolo získaných 0.220 g pevnej oranžovej látky.

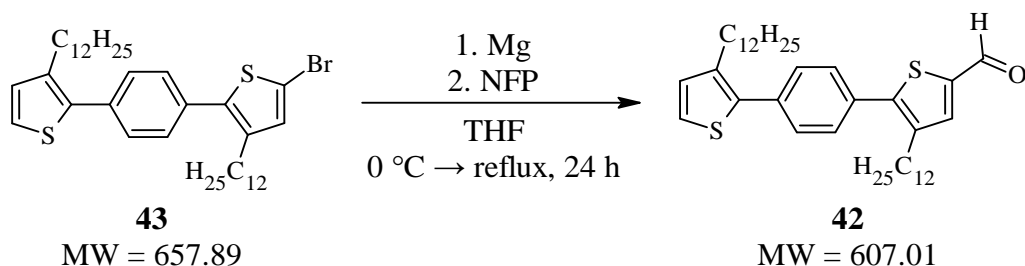
Surový produkt reakcie bol čistený pomocou kolónovej chromatografie s využitím silikagélu (30 g) ako stacionárnej fázy a *n*-heptánu ako mobilnej fázy. Proces bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (viď odsek vyššie).

Výtťažok: 0.100 g (43 %) pevnej žltej látky (**43**).

Teplota topenia: 38 °C.

^1H NMR (Obrázok 67): δ (ppm) = 7.47 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 7.00 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 6.94 (s, 1H), 2.70–2.67 (m, 2H), 2.64–2.60 (m, 2H), 1.66–1.56 (m, 4H), 1.54 (s, 2H), 1.32–1.25 (m, 34H), 0.89–0.86 (m, 6H).

3.3.2.4 Formylácia derivátu **43** pomocou horčička a NFP



Obrázok 43: Reakčná schéma prípravy derivátu **42**

Do 25 mL Schlenkovej banky bolo nasýpaných 10 mg (0.30 mmol) kovového horčička. Banka bola precízne vysušená a privedená pod argónovú atmosféru. Pridaný bol 1 mL bezvodého THF a katalytické množstvo jódu. Po zahriatí na teplotu 80 °C (reflux) bolo do reakčnej zmesi za intenzívneho miešania pomaly prikvapkaných 0.100 g (0.15 mmol) látky **43** rozpustených v 1 mL bezvodého THF. Do reakčnej zmesi bolo pridané ešte katalytické množstvo 2.0 M roztoku *i*PrMgCl v THF. Priebeh reakcie bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (mobilná fáza *n*-heptán):

$R_{F,1} = 0.50$ – produkt rozkladnej reakcie Grignardovho reagentu s intenzívnou purpurovo-modrou emisiou pri 365 nm (**40**).

$R_{F,2} = 0.65$ – východisková látka (**43**) s modrou emisiou pri 365 nm.

Reakčná zmes bola miešaná približne 2 h, po ktorých bola podľa TLC preukázaná úplná konverzia východiskovej látky na Grignardov reagent, farba roztoku sa medzi tým zmenila zo svetložltej na svetlozelenú. Medzičasom bolo do inej vysušenej 25 mL Schlenkovej banky pod argónovou atmosférou pridaných 25 μ L (0.23 mmol) NFP. Po ochladení na teplotu 0 °C bol do banky pomaly prikvapkaný roztok čerstvo pripraveného Grignardovho reagentu. Reakčná zmes bola zahriata na teplotu 80 °C, farba roztoku sa zmenila na červenú. Priebeh reakcie bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (mobilná fáza zmes PE/toluén v pomere objemov 1/1):

$R_{F,1} = 0.4$ – produkt (**42**) s intenzívnou tyrkysovou emisiou pri 365 nm.

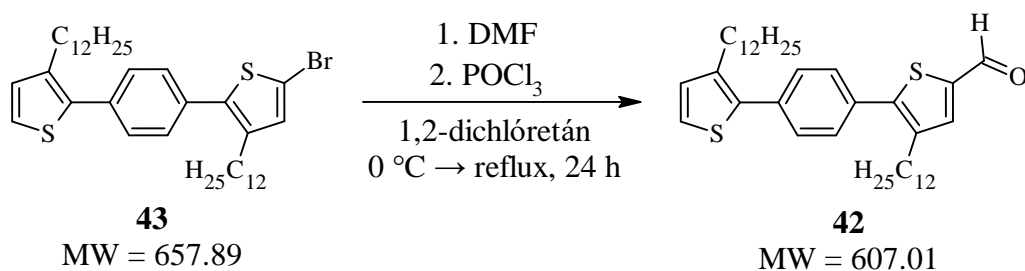
$R_{F,2} = 1$ – produkt rozkladnej reakcie Grignardovho reagentu s intenzívnou purpurovo-modrou emisiou pri 365 nm (**40**).

Po približne 24 h bolo v reakčnej zmesi na základe TLC analýzy prítomné len malé množstvo Grignardovho reagentu. Reakcia bola ukončená naliatím reakčnej zmesi do 150 mL destilovanej vody okyslenej 35% HCl (0.5 mL), zmes bola miešaná pri vysokých otáčkach asi 30 min. Po ustálení kyslého pH vodnej fázy (skontrolované pomocou univerzálneho pH indikátorového papieriku) bol systém preliaty do oddeľovacieho lievika a extrahovaný toluénom. Spojená organická fáza bola premytá koncentrovaným roztokom NaHCO₃, destilovanou vodou a soľankou. Napokon bolo pridané aktívne uhlie a sušidlo (Na₂SO₄) a zmes bola za zníženého tlaku odfiltrovaná cez kremelinu. Rozpúšťadlo bolo odstránené na rotačnej vákuovej odparke, čím bolo získaných 83 mg pevnej červenej látky.

Surový produkt reakcie bol čistený pomocou kolónovej chromatografie s využitím silikagélu (6 g) ako stacionárnej fázy a zmesi PE/toluén v pomere 1/2 ako mobilnej fázy. Proces bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (viď odsek vyššie).

Výťažok: 32 mg (35 %) pevnej svetložltej látky (**42**).

3.3.2.5 Formylácia derivátu **43** za podmienok Vilsmeier-Haackovej reakcie



Obrázok 44: Reakčná schéma prípravy derivátu **42**

Na prípravu derivátu **42** Vilsmeier-Haackovou reakciou z látky **43** bol použitý rovnaký pracovný postup ako v kapitole 3.3.2.1. Do reakcie bolo nasadených 0.120 g (0.18 mmol) látky **43**, 14 μ L (0.18 mmol) bezvodého DMF a 20 μ L (0.22 mmol) POCl₃ spolu s 0.6 mL bezvodého 1,2-dichlóretánu. Priebeh reakcie bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (mobilná fáza zmes PE/toluén v pomere objemov 1/1):

R_{F,1} = 0.4 – produkt (**42**) s intenzívnou tyrkysovou emisiou pri 365 nm.

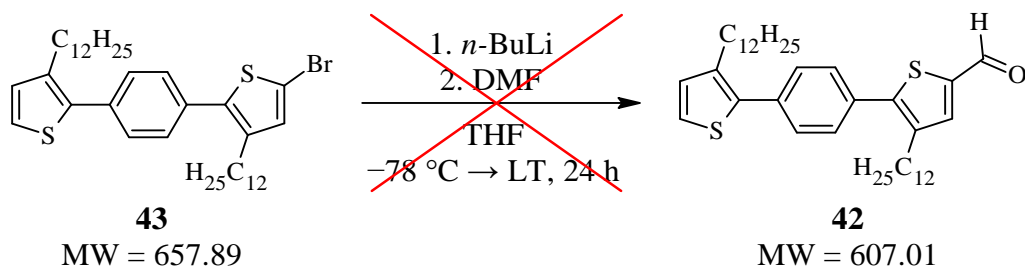
R_{F,2} = 1 – východisková látka (**43**) s modrou emisiou pri 365 nm.

Po spracovaní reakčnej zmesi bolo získaných 0.118 g pevnej oranžovej látky.

Surový produkt reakcie bol čistený pomocou kolónovej chromatografie s využitím silikagélu (6 g) ako stacionárnej fázy a zmesi PE/toluén v pomere objemov 1/2 ako mobilnej fázy. Proces bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (viď odsek vyššie).

Výťažok: 40 mg (36 %) pevnej svetložltej látky (**42**).

3.3.2.6 Formylácia derivátu **43** pomocou *n*-BuLi a DMF



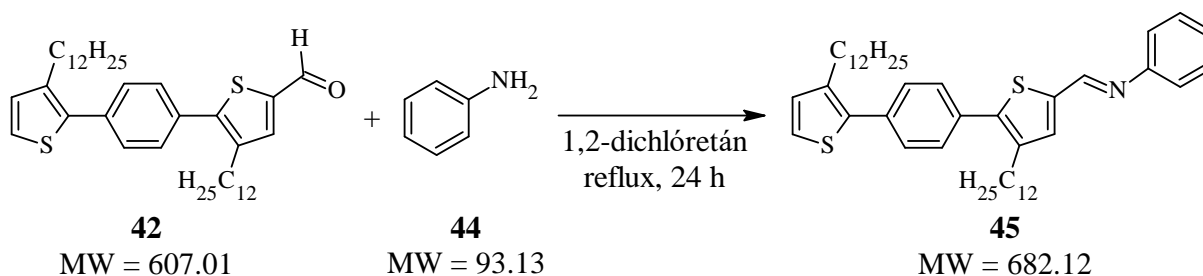
Obrázok 45: Reakčná schéma prípravy derivátu **42**

Na prípravu derivátu **42** z látky **43** bol použitý rovnaký pracovný postup ako v kapitole 3.3.2.2. Do reakcie bolo nasadených 84 mg (0.13 mmol) látky **43**, 80 μ L (0.13 mmol) 1.6 M roztoku *n*-BuLi a 20 μ L (0.26 mmol) bezvodého DMF spolu s 15 mL bezvodého THF. Priebeh reakcie bol monitorovaný pomocou TLC analýzy, ani po 24 h nebol v reakčnej zmesi pozorovaný vznik produktu. Po spracovaní reakčnej zmesi bolo získaných 77 mg pevnej svetložltej látky.

Purifikáciou surovej zmesi pomocou kolónovej chromatografie s využitím silikagélu (7 g) ako stacionárnej fázy a *n*-heptánu ako mobilnej fázy bolo z reakcie naspäť získaných 70 mg látky **40**.

3.3.3 Príprava finálnych molekúl (45 a 47) s imínovou väzbou

3.3.3.1 Príprava derivátu 45



Obrázok 46: Reakčná schéma prípravy derivátu 45

Vo vysušenej 25 mL Schlenkovej banke pod argónovou atmosférou bolo rozpustených 40 mg (0.066 mmol) látky **42** v 1 mL bezvodého 1,2-dichlóretánu. Pridaných bolo 10 μ L (0.114 mmol) látky **44** a 0.1 mL sušeného etanolu. Reakčná zmes bola zahriata na teplotu 90 °C (reflux), farba roztoku sa zmenila na červenú. Priebeh reakcie bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (mobilná fáza zmes *n*-heptán/toluén v pomere objemov 2/3):

R_{F,1} = 0 – východisková látka (**44**) bez farebnej emisie.

R_{F,2} = 0.35 – východisková látka (**42**) s intenzívnou tyrkysovou emisiou pri 365 nm.

R_{F,3} = 0.55 – produkt (**45**) žltej farby bez emisie.

Po približne 24 h bolo v reakčnej zmesi na základe TLC analýzy prítomné len malé množstvo východiskovej látky (**42**). Z reakčnej zmesi bolo na rotačnej vákuovej odparke odstránené rozpúšťadlo, čím bolo získaných 45 mg pevnej červenej látky.

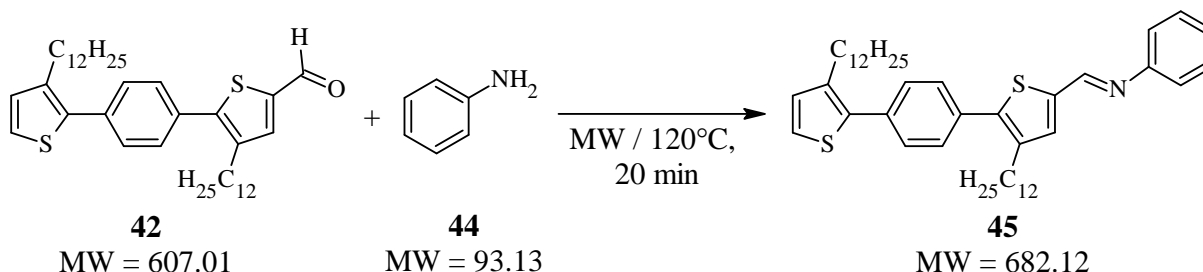
Surový produkt reakcie bol čistený pomocou kolónovej chromatografie s využitím silikagélu (4 g) ako stacionárnej fázy a zmesi *n*-heptán/toluén v pomere 2/3 ako mobilnej fázy. Proces bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (viď odsek vyššie).

Výťažok: 31 mg (69 %) pevnej žltej látky (**45**).

Teplota topenia: 64 °C.

¹H NMR (Obrázok 68): δ (ppm) = 8.51 (s, 1H), 7.53–7.49 (m, 4H), 7.40–7.37 (m, 3H), 7.25 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H), 7.22 (s, 1H), 7.18 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 7.01 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 2.73–2.69 (m, 4H), 1.68–1.61 (m, 4H), 1.35–1.25 (m, 36H), 0.89–0.86 (m, 6H).

3.3.3.2 Príprava derivátu 45 s využitím mikrovlnného reaktora



Obrázok 47: Reakčná schéma prípravy derivátu 45

Do vysušeneho 10 mL mikrovlnného reaktora pod argónovou atmosférou bolo pridaných 40 mg (0.066 mmol) látky **42** a 10 μ L (0.11 mmol) látky **44**. Reakčná zmes bola na 20 min vložená do mikrovlnného reaktora, kde bola uskutočnená reakcia podľa parametrov, ktoré

popisuje *Tabuľka 5*. Pomocou kamery bol pozorovaný vznik oranžovej taveniny. Po skončení procesu boli zo stien reaktoru buničinou zotreté kvapky vody. Reakčná zmes bola vložená naspäť do mikrovlnného reaktoru a celý proces bol zopakovaný ešte dva krát. Priebeh reakcie bol po každom cykle monitorovaný pomocou TLC analýzy (obdobným spôsobom ako v kapitole 3.3.3.1). Po treťom reakčnom cykle bolo v reakčnej zmesi na základe TLC analýzy prítomné len malé množstvo východiskovej látky (**42**). Ako surový produkt reakcie bolo získaných 43 mg tmavočervenej taveniny.

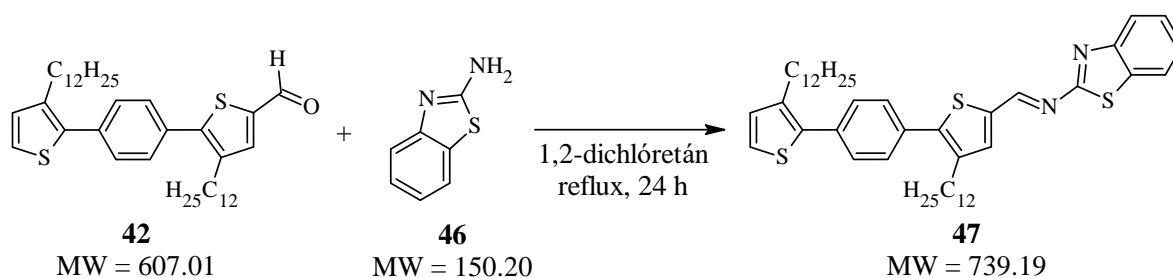
Surový produkt reakcie bol čistený obdobným spôsobom ako v kapitole 3.3.3.1.

Výťažok: 39 mg (87 %) pevnej žltej látky (**45**).

Tabuľka 5: Parametre metódy pre syntézu 45 v mikrovlnnom reaktore

Úkon	Čas/teplota
Rýchly ohrev	120 °C
Udržiavanie teploty	20 min/120 °C
Ochladenie	70 °C

3.3.3.3 Príprava derivátu 47



Obrázok 48: Reakčná schéma prípravy derivátu 47

Na prípravu derivátu **47** bol použitý rovnaký pracovný postup ako v kapitole 3.3.3.1. Do reakcie bolo nasadených 30 mg (0.051 mmol) látky **42** a 11 mg (0.066 mmol) látky **46** spolu s 1 mL bezvodého 1,2-dichlóretánu a 0.1 mL sušeného etanolu. Priebeh reakcie bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (mobilná fáza zmes PE/toluén v pomere objemov 1/2):

$R_{F,1} = 0$ – východisková látka (**46**) bez farebnej emisie.

$R_{F,2} = 0.40$ – produkt (**47**) žltej farby bez emisie.

$R_{F,3} = 0.50$ – východisková látka (**42**) s intenzívnou tyrkysovou emisiou pri 365 nm.

Ako surový produkt reakcie bolo získaných 38 mg pevnej červenej látky.

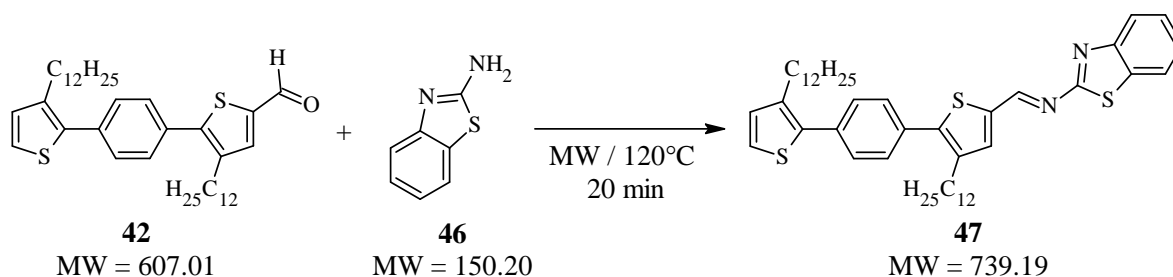
Surový produkt reakcie bol čistený pomocou kolónovej chromatografie s využitím silikagélu (4 g) ako stacionárnej fázy a zmesi PE/toluén v pomere 1/2 ako mobilnej fázy. Proces bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (viď odsek vyššie).

Výťažok: 27 mg (72 %) pevnej oranžovej látky (**47**).

Teplota topenia: 43 °C.

^1H NMR (*Obrázok 69*): δ (ppm) = 9.16 (s, 1H), 7.96 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 7.83 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.53 (s, 4H), 7.48–7.45 (m, 1H), 7.36–7.33 (m, 1H), 7.27 (s, 1H), 7.02 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 2.75–2.70 (m, 4H), 1.70–1.61 (m, 4H), 1.34–1.25 (m, 36H), 0.90–0.83 (m, 6H).

3.3.3.4 Príprava derivátu 47 s využitím mikrovlnného reaktora



Obrázok 49: Reakčná schéma prípravy derivátu 47

Na prípravu derivátu **47** mikrovlnnou syntézou bol použitý rovnaký pracovný postup ako v kapitole 3.3.3.2. Do reakcie bolo nasadených 30 mg (0.051 mmol) látky **42** a 11 mg (0.066 mmol) látky **46**. Priebeh reakcie bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (obdobným spôsobom ako v kapitole 3.3.3.3). Ako surový produkt reakcie bolo získaných 38 mg tmavočervenej taveniny.

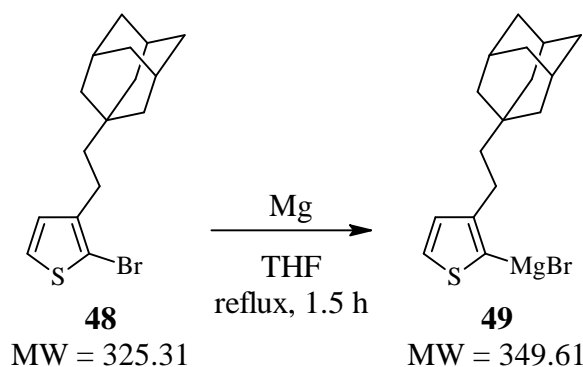
Surový produkt reakcie bol čistený obdobným spôsobom ako v kapitole 3.3.3.3.

Výtťažok: 29 mg (77 %) pevnej oranžovej látky (**47**).

3.4 Príprava derivátov s adamantyl-etylovým postranným reťazcom

3.4.1 Príprava základného triméru (35)

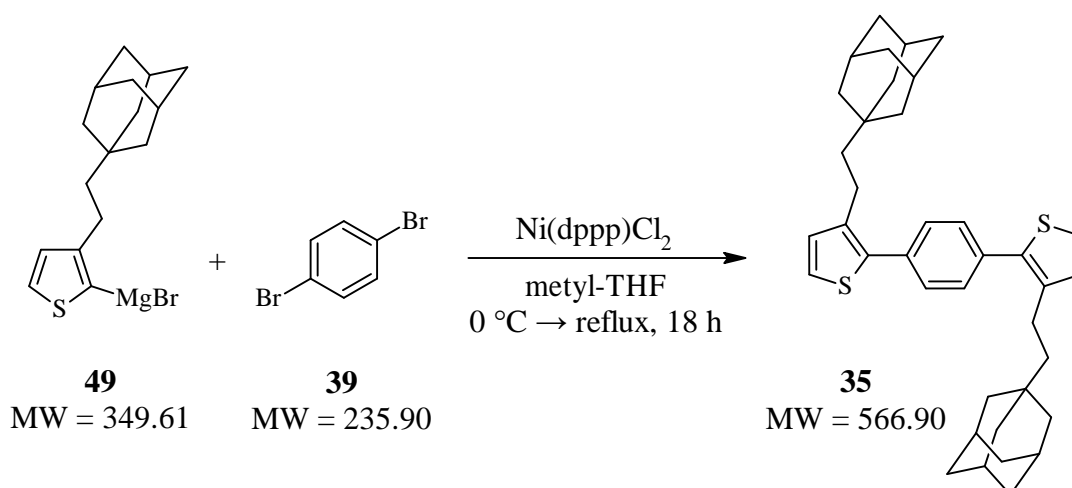
3.4.1.1 Príprava Grignardovho reagentu (49)



Obrázok 50: Reakčná schéma prípravy derivátu 49

Na prípravu derivátu **49** bol použitý rovnaký pracovný postup ako v kapitole 3.3.1.1. Do reakcie bolo nasadených 2.00 g (6.15 mmol) látky **48**, 0.25 g (10.25 mmol) kovového horčíka a katalytické množstvo jódu spolu s 15 mL bezvodého THF. Priebeh reakcie bol monitorovaný pomocou GC-MS analýzy (Obrázok 64). Po preukázaní úplnej konverzie východiskovej látky (**48**) na Grignardov reagent (**49**) bol produkt reakcie bez ďalšej purifikácie okamžite použitý do Kumada cross-kaplingu (viď kapitoly 3.4.1.2 a 3.4.1.3). Celková premena východiskovej látky na produkt bola dokázaná aj gravimetricky, množstvo zvyškového horčíku po reakcii presne zodpovedá použitému teoretickému nadbytku (0.10 g).

3.4.1.2 Kumada cross-kapling



Obrázok 51: Reakčná schéma prípravy derivátu **35**

Na prípravu derivátu **35** bol použitý rovnaký pracovný postup ako v kapitole 3.3.1.2. Do reakcie bolo nasadených 6.03 mmol (predpokladaná koncentrácia) látky **49**, pripravenej podľa experimentu v kapitole 3.4.1.1, 0.64 g (2.71 mmol) látky **39** a katalytické množstvo Ni(dppp)Cl_2 spolu s 10 mL bezvodého metyl-THF. Po spracovaní reakčnej zmesi bolo získaných 1.84 g bezfarebnej kvapalnej látky.

Surový produkt reakcie bol čistený precipitáciou v MTBE pri teplote 2 °C. Precipitát bol za zníženého tlaku odfiltrovaný na filtračnom papieri a filtrát bol ďalej čistený pomocou kolónovej chromatografie s využitím silikagélu (100 g na 1 g surového produktu) ako stacionárnej fázy a PE ako mobilnej fázy. Proces bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (mobilná fáza PE):

$R_{F,1}$ = 0.15 – nečistota so svetlomodrou emisiou pri 365 nm.

$R_{F,2}$ = 0.35 – produkt (**35**) s modrou emisiou pri 365 nm.

$R_{F,3}$ = 0.55 – nečistota bez farebnej emisie.

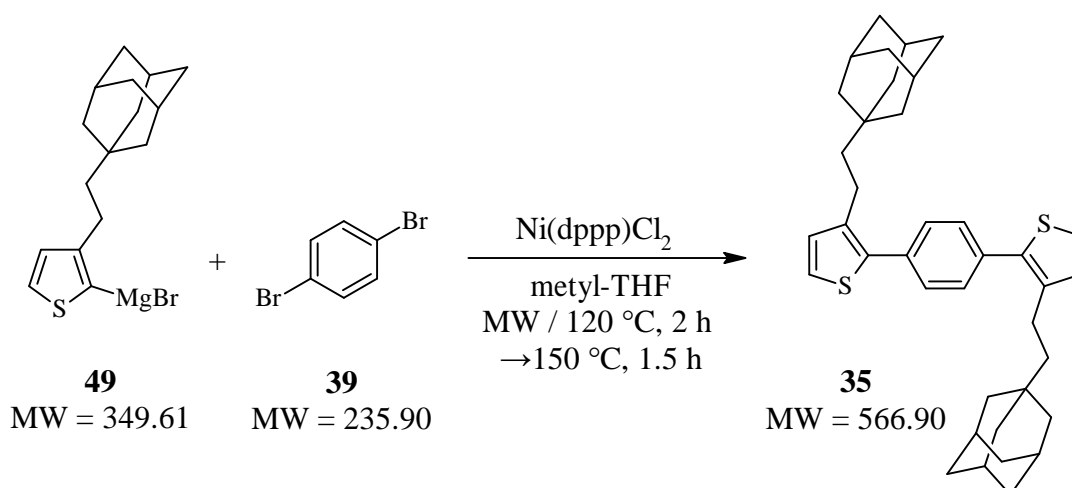
$R_{F,4}$ = 0.70 – nečistota bez farebnej emisie.

Výtťažok: 0.69 g (45 %) pevnej bielej látky (**35**).

Teplota topenia: stanovená – 250 °C, teoretická – 248–255 °C [91].

^1H NMR (Obrázok 70): δ (ppm) = 7.47 (s, 4H), 7.23 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 6.97 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 2.67–2.63 (m, 4H), 1.95–1.93 (m, 6H), 1.71–1.60 (m, 12H), 1.52–1.50 (m, 12H), 1.43–1.40 (m, 4H).

3.4.1.3 Kumada cross-kapling s využitím mikrovlnného reaktora



Obrázok 52: Reakčná schéma prípravy derivátu **35**

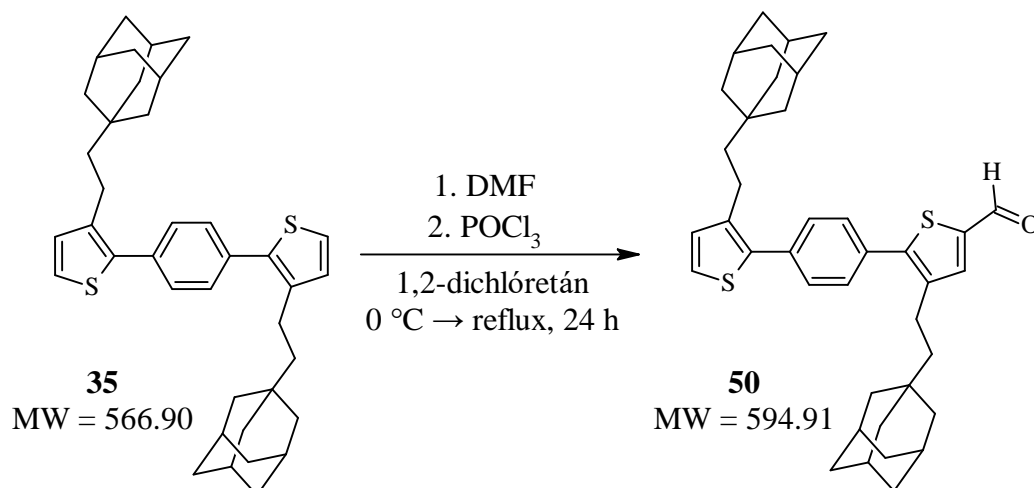
Na prípravu derivátu **35** mikrovlnnou syntézou bol použitý rovnaký pracovný postup ako v kapitole 3.3.1.3. Do reakcie bolo nasadených 0.684 mmol (predpokladaná koncentrácia) látky **49**, pripravenej podľa experimentu v kapitole 3.4.1.1, 73 mg (0.308 mmol) látky **39** a katalytické množstvo Ni(dppp)Cl₂ spolu s 5 mL bezvodého metyl-THF. Po spracovaní reakčnej zmesi bolo získaných 191 mg bezfarebnej kvapalnej látky.

Surový produkt reakcie bol čistený obdobným spôsobom ako v kapitole 3.4.1.2.

Výťažok: 93 mg (53 %) pevnej bielej látky (**35**).

3.4.2 Príprava derivátu **50**

3.4.2.1 Formylácia derivátu **35** za podmienok Vilsmeier-Haackovej reakcie



Obrázok 53: Reakčná schéma prípravy derivátu **50**

Na prípravu derivátu **50** bol použitý rovnaký pracovný postup ako v kapitole 3.3.2.1. Do reakcie bolo nasadených 100 mg (0.18 mmol) látky **35**, 14 µL (0.18 mmol) bezvodého DMF a 25 µL (0.27 mmol) POCl₃ spolu s 0.5 mL bezvodého 1,2-dichlóretánu. Priebeh reakcie bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (mobilná fáza zmes *n*-heptán/toluén v pomere objemov 1/2):

$R_{F,1} = 0.05$ – vedľajší produkt s intenzívnou modrou emisiou pri 365 nm.

$R_{F,2} = 0.30$ – produkt (**50**) s intenzívnou tyrkysovou emisiou pri 365 nm.

$R_{F,3} = 0.90$ – východisková látka (**35**) s modrou emisiou pri 365 nm.

Po spracovaní reakčnej zmesi bolo získaných 110 mg pevnej oranžovej látky.

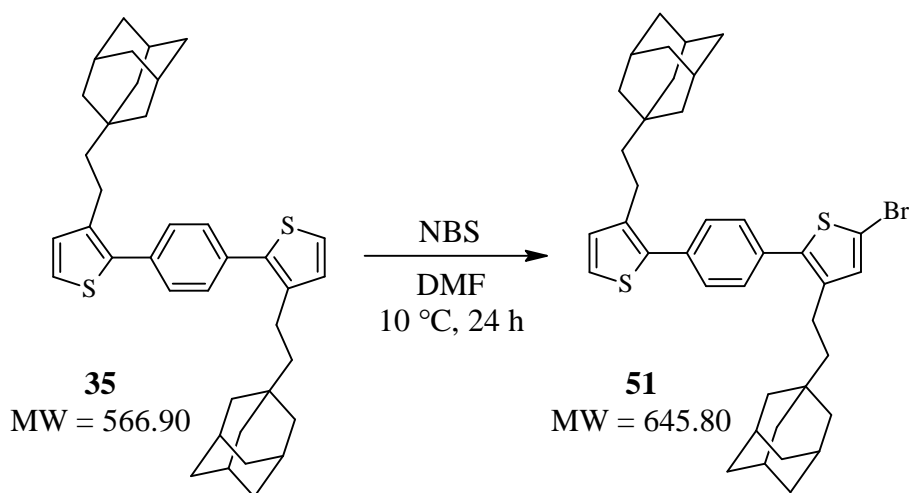
Surový produkt reakcie bol čistený pomocou kolónovej chromatografie s využitím silikagélu (8 g) ako stacionárnej fázy a zmesi *n*-heptán/toluén v pomere objemov 1/3 ako mobilnej fázy. Proces bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (viď odsek vyššie).

Výtazok: 53 mg (51 %) pevnej svetložltej látky (**50**).

Teplota topenia: 228 °C.

^1H NMR (Obrázok 71): δ (ppm) = 9.86 (s, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.47 (s, 4H), 7.18 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 6.94 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 2.67–2.63 (m, 4H), 1.95 (s, 6H), 1.72–1.67 (m, 12H), 1.52–1.50 (m, 12H), 1.43–1.39 (m, 4H).

3.4.2.2 Príprava intermediátu 51



Obrázok 54: Reakčná schéma prípravy derivátu **51**

Na prípravu derivátu **51** bol použitý rovnaký pracovný postup ako v kapitole 3.3.2.3. Do reakcie bolo nasadených 60 mg (0.106 mmol) látky **35** a 23 mg (0.127 mmol) NBS spolu s 3 mL bezvodého DMF a 6 mL bezvodého DCM. Priebeh reakcie bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (mobilná fáza *n*-heptán):

$R_{F,1} = 0.20$ – východisková látka (**35**) s modrou emisiou pri 365 nm.

$R_{F,2} = 0.35$ – produkt (**51**) bez farebnej emisie.

$R_{F,3} = 0.60$ – vedľajší produkt bez farebnej emisie.

$R_{F,3} = 0.70$ – vedľajší produkt bez farebnej emisie.

Po spracovaní reakčnej zmesi bolo získaných 56 mg pevnej žltej látky.

Surový produkt reakcie bol čistený pomocou kolónovej chromatografie s využitím silikagélu (5 g) ako stacionárnej fázy a *n*-heptánu ako mobilnej fázy. Proces bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (viď odsek vyššie).

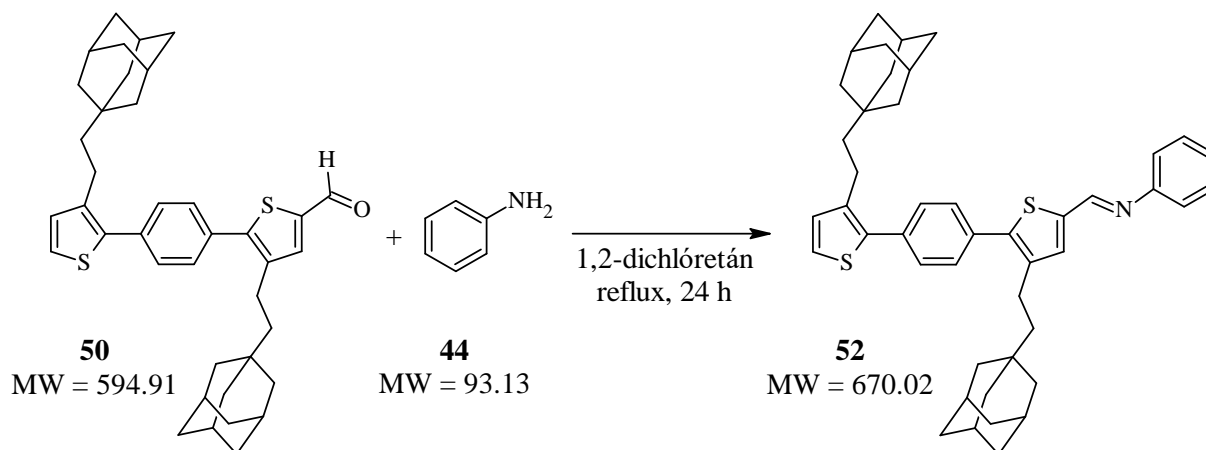
Výtazok: 8 mg (10 %) pevnej svetložltej látky (**51**).

Teplota topenia: 164 °C.

^1H NMR (Obrázok 72): δ (ppm) = 7.48–7.40 (m, 4H), 7.24 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 6.98 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 6.93 (s, 1H), 2.68–2.56 (m, 4H), 1.96–1.94 (m, 6H), 1.72–1.61 (m, 12H), 1.53–1.49 (m, 12H), 1.45–1.36 (m, 4H).

3.4.3 Príprava finálnych molekúl (52 a 53) s imínovou väzbou

3.4.3.1 Príprava derivátu 52



Obrázok 55: Reakčná schéma prípravy derivátu 52

Na prípravu derivátu **52** bol použitý rovnaký pracovný postup ako v kapitole 3.3.3.1. Do reakcie bolo nasadených 40 mg (0.067 mmol) látky **50**, 10 μL (0.114 mmol) látky **44** spolu s 0.4 mL bezvodého 1,2-dichlóretánu. Priebeh reakcie bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (mobilná fáza zmes *n*-heptán/toluén v pomere objemov 2/3):

$R_{F,1}$ = 0 – východisková látka (**44**) bez farebnej emisie.

$R_{F,2}$ = 0.20 – východisková látka (**50**) s intenzívnou tyrkysovou emisiou pri 365 nm.

$R_{F,3}$ = 0.50 – produkt (**52**) žltej farby bez emisie.

Po spracovaní reakčnej zmesi bolo získaných 50 mg pevnej červenej látky.

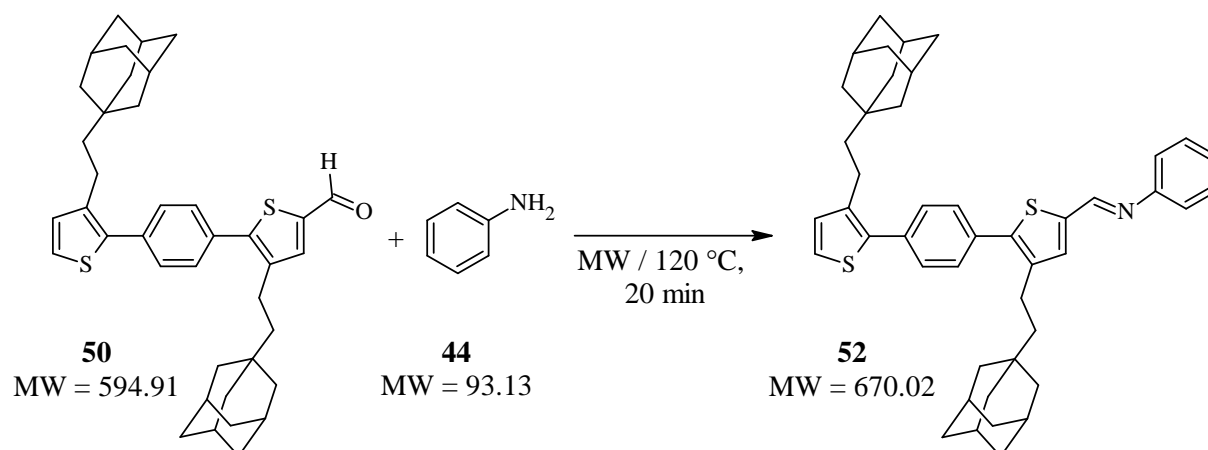
Surový produkt reakcie bol čistený pomocou kolónovej chromatografie s využitím silikagélu (5 g) ako stacionárnej fázy a zmesi *n*-heptán/toluén v pomere objemov 2/3 ako mobilnej fázy. Proces bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (viď odsek vyššie).

Výtazok: 11 mg (24 %) pevnej žltej látky (**52**).

Teplota topenia: 188 °C.

^1H NMR (Obrázok 73): δ (ppm) = 8.50 (s, 1H), 7.55–7.50 (m, 4H), 7.40–7.37 (m, 3H), 7.25–7.21 (m, 3H), 7.18 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 6.99 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 2.70–2.65 (m, 4H), 1.97–1.95 (m, 6H), 1.73–1.62 (m, 12H), 1.54–1.49 (m, 12H), 1.47–1.41 (m, 4H).

3.4.3.2 Príprava derivátu 52 s využitím mikrovlnného reaktora



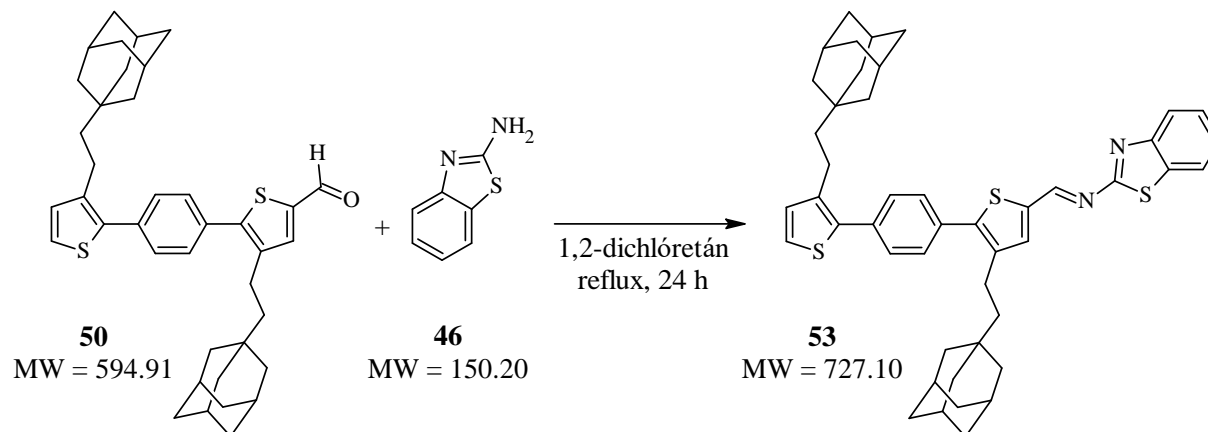
Obrázok 56: Reakčná schéma prípravy derivátu 52

Na prípravu derivátu **52** mikrovlnnou syntézou bol použitý rovnaký pracovný postup ako v kapitole 3.3.3.2. Do reakcie bolo nasadených 40 mg (0.067 mmol) látky **50** a 10 μL (0.114 mmol) látky **44**. Priebeh reakcie bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (obdobným spôsobom ako v kapitole 3.4.3.1). Po spracovaní reakčnej zmesi bolo získaných 50 mg tmavočervenej taveniny.

Surový produkt reakcie bol čistený obdobným spôsobom ako v kapitole 3.4.3.1.

Výtťažok: 20 mg (44 %) pevnej žltej látky (**52**).

3.4.3.3 Príprava derivátu 53



Obrázok 57: Reakčná schéma prípravy derivátu 53

Na prípravu derivátu **53** bol použitý rovnaký pracovný postup ako v kapitole 3.3.3.1. Do reakcie bolo nasadených 30 mg (0.050 mmol) látky **50**, 9.8 mg (0.066 mmol) látky **46** spolu s 0.4 mL bezvodého 1,2-dichlóretánu. Priebeh reakcie bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (mobilná fáza zmes *n*-heptán/toluén v pomere objemov 1/2):

$R_{F,1} = 0$ – východisková látka (**46**) bez farebnej emisie.

$R_{F,2} = 0.20$ – produkt (**53**) žltej farby bez emisie.

$R_{F,3} = 0.30$ – východisková látka (**50**) s intenzívnou tyrkysovou emisiou pri 365 nm.

Po spracovaní reakčnej zmesi bolo získaných 38 mg pevnej červenej látky.

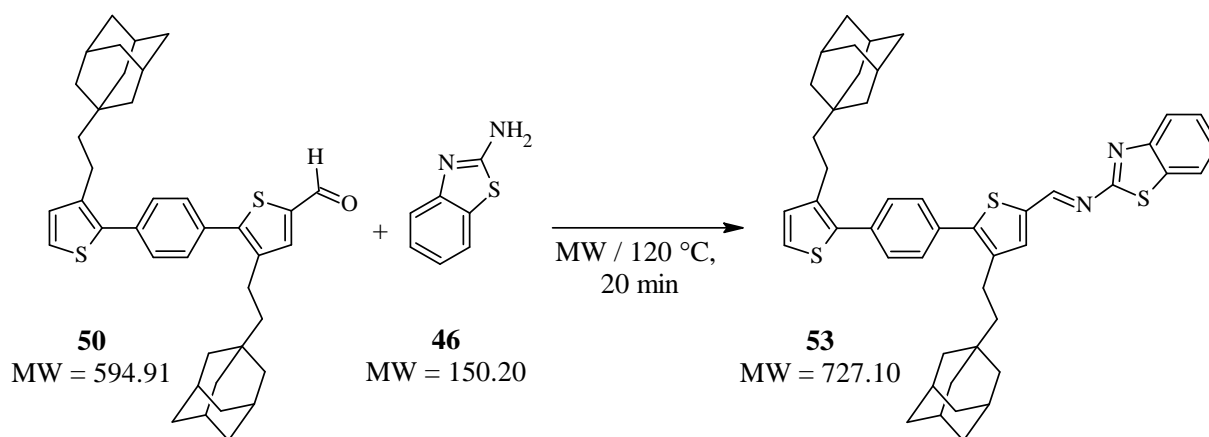
Surový produkt reakcie bol čistený pomocou kolónovej chromatografie s využitím silikagélu (4 g) ako stacionárnej fázy a zmesi *n*-heptán/toluén v pomere objemov 1/2 ako mobilnej fázy. Proces bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (viď odsek vyššie).

Výtťažok: 19 mg (52 %) pevnej oranžovej látky (**53**).

Teplota topenia: 205 °C.

¹H NMR (Obrázok 74): δ (ppm) = 9.24 (s, 1H), 7.96 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.82 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.63 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 7.58 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 7.55–7.53 (m, 1H), 7.48–7.44 (m, 2H), 7.36–7.32 (m, 2H), 7.01–6.99 (m, 2H), 2.94–2.86 (m, 4H), 2.02–1.95 (m, 6H), 1.70–1.63 (m, 12H), 1.56–1.51 (m, 12H), 1.44–1.41 (m, 4H).

3.4.3.4 Príprava derivátu **53** s využitím mikrovlnného reaktora



Obrázok 58: Reakčná schéma prípravy derivátu **53**

Na prípravu derivátu **53** mikrovlnnou syntézou bol použitý rovnaký pracovný postup ako v kapitole 3.3.3.2. Do reakcie bolo nasadených 30 mg (0.050 mmol) látky **50** a 9.8 mg (0.066 mmol) látky **46**. Priebeh reakcie bol monitorovaný pomocou TLC analýzy (obdobným spôsobom ako v kapitole 3.4.3.3). Po spracovaní reakčnej zmesi bolo získaných 38 mg tmavočervenej taveniny.

Surový produkt reakcie bol čistený obdobným spôsobom ako v kapitole 3.4.3.3.

Výtťažok: 25 mg (68 %) pevnej oranžovej látky (**53**).

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Cieľom praktickej časti diplomovej práce je syntéza pokročilých derivátov para-bis(2-thienyl)fenylénu a zavedenie imínovej väzby (C=N) do štruktúry finálnych molekúl. Tá má potenciál, podobne ako to bolo opísané u molekulárnych fotospínačov v teoretickej časti práce, podliehať fotoizomerizácií následkom čoho je výrazná zmena geometrie molekuly, čo otvára celé portfólio zaujímavých aplikačných možností (viď kapitola 2.1.1).

4.1 Séria derivátov s dodecylovým postranným reťazcom

Úvod experimentálnej časti diplomovej práce sa venuje syntéze základného tiofén-fenyltiofén triméru (**40**) s implementovaným alkylovým substituentom, pri čom zvolený prístup využíva „in“ substitúciu dodecylovým postranným reťazcom v beta pozícií tiofénového jadra. Obecne sa zavedením lineárneho alkylového reťazca sleduje najmä zvýšenie rozpustnosti a zlepšenie spracovateľnosti organických molekúl, okrem toho ale možno týmto spôsobom ovplyvňovať aj iné fyzikálno-chemické a optoelektrické vlastnosti [89].

4.1.1 Príprava derivátu **40**

V prvom syntetickom kroku bola pripravená látka **37** podľa postupu publikovanom v odbornej literatúre [98]. Cieľovú molekulu sa podarilo pripraviť s výťažkom 76 %.

4.1.1.1 Kumada cross-kapling

Častým obmedzením reakcie tohto typu je tvorba vedľajších homo-kaplovaných produktov. Tento problém bol čiastočne eliminovaný postupným dávkovaním katalyzátoru a aj vďaka tomu, že príslušný Grignardov reagent, ako intermediát Kumada cross-kaplingu, bol pripravovaný vo vriacom THF. V reakčnej zmesi sa tak postupne prikvapkávaná východisková látka **37** nehromadila nezreagovaná, ale naopak týmto spôsobom prakticky okamžite vznikol žiadaný medziprodukt **38**, čo bolo potvrdené aj analýzou na GC-MS (Obrázok 63).

Uskutočnená bola aj syntéza s využitím mikrovlnného reaktora, kde sa uvedeným syntetickým postupom podarilo významne skrátiť reakčný čas, a to o viac ako 80 % (3.5 h verus 18 h). Určitá limitácia tejto metódy spočíva v maximálnych objemoch, použiteľných pre mikrovlnný reaktor, ktoré sa pohybujú len v jednotkách mL.

Za účelom získania maximálnej čistoty bol produkt reakcie podrobený opakovaným purifikačným procesom, jeho výťažok sa tak pri oboch spôsoboch prípravy pohyboval v rozmedzí 33–34 %.

4.1.1.2 Stille cross-kapling

Oproti Kumada cross-kaplingu sa jedná o metódu náročnejšiu na reakčné podmienky (extrémne chladenie na teplotu -78°C pri príprave Stilleho intermediátu **41** a následne vysoký ohrev pri samotnom kaplingu).

Pri syntéze s využitím mikrovlnného reaktora sa podarilo zvýšiť výťažnosť reakcie, a to z 27 % na 35 %. Napriek tomu že pri tejto metóde neboli nijako zvláštne optimalizované podmienky sa tak podarilo dosiahnuť porovnateľných výťažkov ako u Kumada cross-kaplingu, pri mikrovlnnej syntéze sa dokonca jedná o najvyšší dosiahnutý výťažok. Bližšie porovnanie týchto dvoch syntetických prístupov uvádza nasledujúca Tabuľka 6.

Tabuľka 6: Porovnanie rozličných metód prípravy derivátu **40**

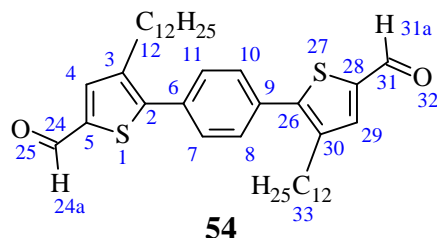
Cross-kapling	Kumada		Stille	
Ohrev	Konvenčný	Mikrovlnný	Konvenčný	Mikrovlnný
Výt'azok [%]	33	34	27	35
Celkový čas [h]	19.5	5	36	21

4.1.2 Príprava derivátu **42**

Karbonylová skupina poskytuje široké portfólio chemických transformácií, ako napríklad kondenzačné reakcie, oxidácie a redukcie, Claisen-Schmidtova reakcia a iné. Jej zavedenie do štruktúry formou substitúcie elektrofilnej aromatickej je teda veľmi výhodné a v rámci tejto práce na to bolo uskutočnených hneď niekoľko syntetických prístupov. Porovnanie jednotlivých metód na záver uvádza *Tabuľka 7*.

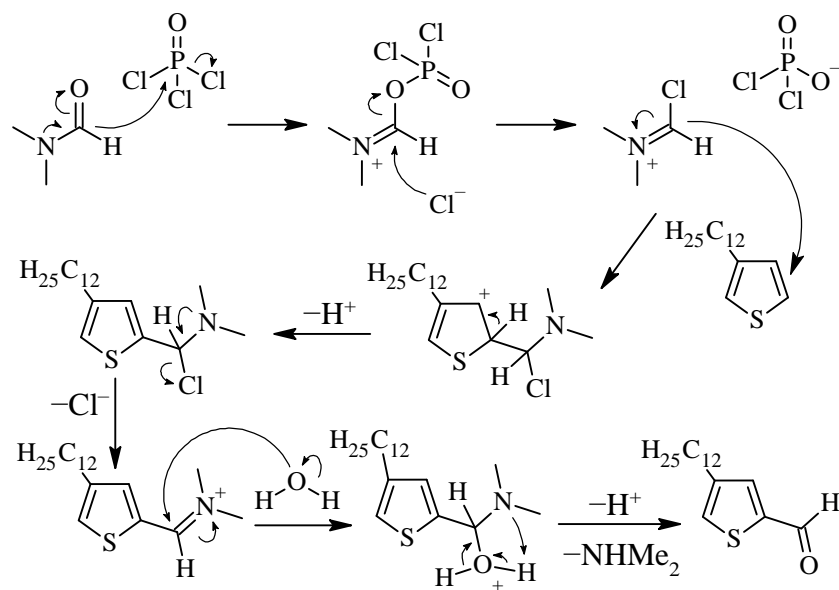
4.1.2.1 Formylácia derivátu **40** za podmienok Vilsmeier-Haackovej reakcie

Najjednoduchšou metódou prípravy derivátu **42** je priama formylácia pomocou Vilsmeier-Haackovej reakcie. Tá zároveň poskytovala najvyšší výt'azok a to na úrovni 75 %. Pri tomto type reakcie bol pozorovaný aj vznik vedľajšieho produktu **54** (*Obrázok 59*), kedy Vilsmeierov reagent po naviazaní na pozíciu 5 následne atakoval aj voľnú alfa pozíciu 28. Izolovaná reakčná zmes cieleného produktu **42** a produkt vedľajšej reakcie **54** sú ale veľmi dobre separovateľné pomocou kolónovej chromatografie.



*Obrázok 59: Vedľajší produkt formylácie derivátu **40** za podmienok Vilsmeier-Haackovej reakcie s očíslovanými atómami*

Optimalizáciou reakčných podmienok bolo zistené, že zriedenie reakčnej zmesi výrazne ovplyvňuje efektivitu reakcie, bolo tak potrebné pracovať s koncentrovanými reakčnými zmesami. Pri spracovávaní reakcie je tak isto potrebné pozorne kontrolovať pH vodnej fázy, ustálením zásaditých podmienok je zaručená úplná hydrolýza na príslušný aldehyd (viď mechanizmus reakcie, *Obrázok 60*).



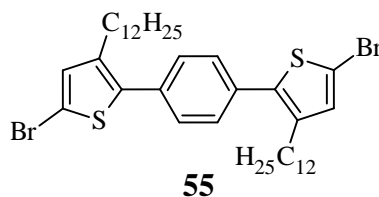
Obrázok 60: Mechanizmus Vilsmeier-Haackovej formylácie [99]

4.1.2.2 Formylácia derivátu 40 pomocou *n*-BuLi a DMF

Ďalšia metóda zavedenia karbonylovej skupiny prostredníctvom DMF spočíva v príprave organokovovej zlúčeniny pomocou *n*-BuLi, následným prídavkom formylačného činidla vzniká príslušný alkoholát a napokon po kyslej hydrolýze je produkovaný výsledný aldehyd (**42**). Tento postup bol vyskúšaný na deriváte **40**, avšak s neúspešným výsledkom, keďže pri daných veľmi nízkych teplotách ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) je rozpustnosť tejto molekuly značne obmedzená. Z reakčnej zmesi sa tak podarilo izolovať len východiskovú látku. Riešením problému s rozpustnosťou by mohlo byť použitie veľkého nadbytku rozpúšťadla, čo ale nie je ekonomické a ani ekologické riešenie.

4.1.2.3 Príprava intermediátu 43

Pre potreby ďalších syntetických prístupov bolo najprv potrebné pripraviť bromovaný derivát **43**. Pri syntéze je dôležité zamedziť prístupu svetla, aby sa predišlo radikálovej reakcii. Ako bromačné činidlo bolo zvolené NBS. Vďaka postupnému uvoľňovaniu brómu sa jedná o selektívny reagent na prípravu monobromovaného derivátu. Na podporu selektivity bromácie len do jedného stupňa prebiehala reakcia za zníženej teploty ($10\text{ }^{\circ}\text{C}$). Na druhej strane následkom toho zostala časť východiskovej látky (**40**) nezreagovaná, žiadaný produkt **43** tak bol pripravený s výťažkom 44 %. Okrem toho bol z reakčnej zmesi izolovaný aj dibromovaný derivát (**55**, Obrázok 61), ktorý by v budúcnosti mohol poslúžiť ako východisková látka pre cieľenú prípravu dialdehydového derivátu (**54**). Optimalizácia podmienok pre zvýšenie selektivity je taktiež potenciálne predmetom ďalšieho výskumu.



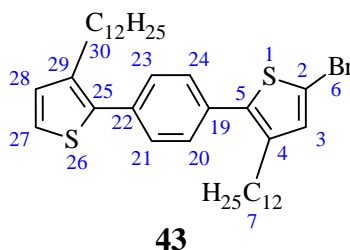
Obrázok 61: Vedľajší produkt bromácie derivátu 40

4.1.2.4 Formylácia derivátu 43 pomocou horčika a NFP

Pripravený derivát **43** bol použitý na syntézu látky **42**. Reakcia prebieha obdobným mechanizmom ako bolo opísané v kapitole 4.1.2.2 (zavedenie karbonylovej skupiny pomocou *n*-BuLi a DMF), avšak namiesto organolitného intermediátu bol pomocou kovového horčika pripravený Grignardov reagent a ako formylačné činidlo bol nasadený NFP. Reakcia bola úspešná, produkt bol izolovaný vo výťažku 35 %. Priebeh reakcie bol monitorovaný pomocou TLC, pozorovaná bola postupná premena východiskovej látky (**43**) na Grignardov reagent.

4.1.2.5 Formylácia derivátu 43 za podmienok Vilsmeier-Haackovej reakcie

Podobne ako pri základnom dodecyllovom triméri **40**, aj pri jeho monobromovanom deriváte **43** bola použitá metóda Vilsmeier-Haackovej reakcie na prípravu aldehydu **42**. Výhodou použitia tejto východiskovej látky je eliminácia vzniku vedľajšieho produktu s dvomi naviazanými karbonylovými skupinami (**54**), keďže Vilsmeierov reagent primárne atakuje alfa pozíciu 6 substituovanú atómom brómu (Obrázok 62). Molekula je vznikom tejto novej väzby deaktivovaná a teda už nedochádza k následnej elektrofilnej reakcii na voľnej alfa pozícii 27 na druhom tiofénovom jadre. Nižší výťažok reakcie (36 % oproti 75 % pri deriváte **40**) možno prisúdiť tomu, že reakčné podmienky neboli tak optimalizované.



Obrázok 62: Chemická štruktúra derivátu **43** s očíslovanými atómami

4.1.2.6 Formylácia derivátu 43 pomocou *n*-BuLi a DMF

Posledným realizovaným spôsobom syntézy derivátu **42** bola reakcia prípravy lítnej soli z derivátu **43**, avšak obdobne ako keď bol ako východisková látka použitý základný trimér (**40**), bola táto syntetická cesta neúspešná. Dôvodom bola opäť obmedzená rozpustnosť východiskovej látky pri teplote $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabuľka 7: Porovnanie rozličných metód prípravy derivátu **42**

Východisková látka	40		43		
Reagent	DMF + POCl ₃	<i>n</i> -BuLi + DMF	Mg + NFP	DMF + POCl ₃	<i>n</i> -BuLi + DMF
Výťažok [%]	75	—	35	36	—

4.1.3 Príprava finálnych molekúl 45 a 47

V poslednom syntetickom stupni boli uskutočnené kondenzačné reakcie medzi pripraveným aldehydom (42) a vybranými amínmi (44 a 46) za vzniku derivátov s imínovou väzbou (45 a 47). U oboch finálnych molekúl bola uskutočnená syntéza konvenčným spôsobom v roztoku a aj s využitím mikrovlnného reaktora v tavenine. Druhá menovaná poskytla predovšetkým vyššie výťažky, ale takisto aj dramatické skrátenie reakčného času a to o približne 96 % (1 h verzus 24 h). Okrem toho, daná metóda mikrovlnnej syntézy poskytuje nespornú ekologickú a ekonomickú výhodu z hľadiska spotreby rozpúšťadiel, keďže reakcia prebieha v tavenine a po jej skončení je získaná surová zmes vhodná na priame čistenie kolónovou chromatografiou. Jedná sa tak o jednoduchú, ale za to veľmi efektívnu syntetickú cestu. Podľa zdrojov v literatúre [100] je možné tento spôsob prípravy imínov kondenzačnými reakciami použiť pre širokú škálu amínov a karbonylových zlúčenín, často sa pri tom jedná o kvantitatívne reakcie, ktoré dokážu poskytovať aj čisté produkty bez potreby ďalšej purifikácie. Stručné zhrnutie uskutočnených syntetických metód a ich výsledky uvádza nasledujúca Tabuľka 8.

Tabuľka 8: Porovnanie rozličných metód prípravy derivátov 45 a 47

Produkt	45		47	
Forma reakčnej zmesi	Roztok	Tavenina	Roztok	Tavenina
Výťažok [%]	69	87	72	77
Celkový čas [h]	24	1	24	1

4.2 Séria derivátov s adamantyl-etylovým postranným reťazcom

V druhom bloku experimentálnej časti boli pripravené deriváty, u ktorých bol ako postranný reťazec použitý adamantyl-etyl. Na rozdiel od zaužívaných lineárnych alkylových skupín je adamantyl-etyl pomerne novo objavenou solubilizačnou postrannou skupinou, ktorá má okrem iného významný vplyv aj na π - π interakcie a usporiadanie molekúl pomocou van der Waalsových interakcií, alebo aj na mobilitu nosičov náboja [91]. Aj vďaka týmto vlastnostiam sa adamantán v posledných rokoch teší zvyšujúcej sa popularite u systémov využiteľných v oblasti organickej elektroniky.

4.2.1 Príprava derivátu 35

V prvom syntetickom kroku bola pripravená látka 48 podľa postupu publikovanom v odbornej literatúre [91]. Cieľovú molekulu sa podarilo pripraviť s výťažkom 73 %.

4.2.1.1 Stille cross-kapling

U série derivátov s adamantyl-etylovým postranným reťazcom bol základný trimér (35) pripravený najprv Stille cross-kaplingom podľa postupu publikovanom v odbornej literatúre [91]. Dosiahnutý výťažok bol na úrovni 41 % a pre syntézu s pomocou mikrovlnného reaktora 47 %.

4.2.1.2 Kumada cross-kapling

Pre prípravu derivátu **35** bol následne použitý optimalizovaný pracovný postup Kumada cross-kaplingu, ktorý bol vyvinutý pri syntéze látky **40**. Týmto spôsobom sa cieľovú molekulu **35** podarilo pripraviť s výťažkom 45 %, u syntézy s pomocou mikrovlnného reaktora to bolo 53 %, čo bol zároveň najvyšší dosiahnutý výťažok. Bližšie porovnanie dosiahnutých výsledkov syntézy látky **35** uvádza nasledujúca *Tabuľka 9*.

Tabuľka 9: Porovnanie rozličných metód prípravy derivátu 35

Cross-kapling	Kumada		Stille	
Ohrev	Konvenčný	Mikrovlnný	Konvenčný	Mikrovlnný
Výťažok [%]	45	53	41	47
Celkový čas [h]	19.5	5	36	21

4.2.2 Príprava derivátu 50

Vzhľadom na skúsenosti získané pri syntéze aldehyd derivátu s dodecylovým postranným reťazcom (**42**), bola príprava látky **50** zameraná predovšetkým na optimalizovanú metódu Vilsmeier-Haackovej reakcie. Dosiahnutý výťažok bol v tomto prípade na úrovni 51 %, čo je o dosť nižšia hodnota, ako u molekuly **42**. Tento rozdiel možno vysvetliť tým, že pri syntéze derivátu **50** bolo z dôvodu rozpustnosti potrebné pracovať so zriedenejšími roztokmi a teda koncentrácia reagentov nebola optimálna na prípravu väčšieho množstva aldehydu **50** pre využitie v ďalších syntetických stupňoch.

4.2.3 Príprava derivátu 51

Problémy s rozpustnosťou ovplyvnili aj syntézu látky **51**. Kvôli selektivitě prebiehala reakcia za zníženej teploty, čo spôsobilo, že reakčná zmes sa zmenila na suspenziu a žiadaný produkt sa podarilo pripraviť v nízkom výťažku len 10 %. Z tohto dôvodu bola táto reakcia vyhodnotená ako nevhodná pre prípravu ďalších cieľových molekúl.

4.2.4 Príprava finálnych molekúl 52 a 53

V poslednom kroku boli kondenzačnými reakciami pripravené deriváty **52** a **53** s imínovou väzbou, pri čom na ich syntézu boli využité rovnaké typy amínov (**44** a **46**) a reakcie prebiehali za rovnakých reakčných podmienok, ako tomu bolo pri syntéze látok **45** a **47** s dodecylovým postranným reťazcom. Stručné zhrnutie dosiahnutých výsledkov uvádza nasledujúca *Tabuľka 10*.

Tabuľka 10: Porovnanie rozličných metód prípravy derivátov 52 a 53

Produkt	52		53	
Forma reakčnej zmesi	Roztok	Tavenina	Roztok	Tavenina
Výťažok [%]	24	44	52	68
Celkový čas [h]	24	1	24	1

Pri porovnaní finálnych molekúl s dodecylovým a adamantyl-etylovým bočným reťazcom je vidieť najmä značný rozdiel v teplote topenia. Práve vďaka prítomnosti adamantánu a jeho vlastnostiam, ktoré boli bližšie popísané aj v rámci teoretickej časti tejto práce (kapitola 2.2.3.2), dosahuje u derivátov **52** a **53** hodnoty na úrovni 188 °C, respektíve 205 °C, zatiaľ čo u derivátov **45** a **47** je to len 64 °C, respektíve 43 °C. Na základe týchto hodnôt možno usúdiť, že inkorporácia adamantánu do štruktúry zabezpečuje väčšiu termickú stabilitu molekúl.

5 ZÁVER

Diplomová práca rozoberá mimoriadne atraktívnu a vysoko aktuálnu problematiku pokročilých organických derivátov využiteľných v oblasti molekulárnych fotospínačov. Oproti tradičným anorganickým materiálom poskytujú tie organické mnoho výhod, ako napríklad nižšia výrobná cena, možnosť miniaturizácie, flexibilita a mechanická odolnosť, menšia záťaž na životné prostredie a iné. Ich nevýhodou naopak môže byť nižšia účinnosť a stabilita. Nesmiernu výhodu prináša možnosť modifikácie organickej štruktúry na molekulárnej úrovni, vďaka ktorej sa dajú odstrániť vyššie spomínané nedostatky. Aj z tohto dôvodu je teoretická časť práce zameraná na literárnu rešerš aktuálneho stavu tejto problematiky, pri čom je detailným spôsobom opísaný najmä molekulárny dizajn pokročilých organických materiálov s dôrazom na štrukturálne modifikácie, ktoré majú významný vplyv na fyzikálno-chemické vlastnosti. Jedná sa tak o veľmi dôležitý parameter, na ktorý bol následne braný ohľad aj pri návrhu a následnej syntéze cieľových derivátov v praktickej časti tejto práce, ktorá je orientovaná na zavedenie karbonylovej funkcie do štruktúry para-bis(2-thienyl)fenylénu s dodecylovým a adamantyl-etylovým postranným reťazcom a následnú syntézu vybranej skupiny imínových zlúčenín.

V experimentálnej časti bolo v niekoľkostupňovej syntéze pripravených celkovo 15 derivátov, z toho 8 nových, doposiaľ v odbornej literatúre nepublikovaných. Avšak táto vyvinutá a už overená syntetická cesta prípravy imínov je natoľko univerzálna, že je možné použiť ju na prípravu mnohých ďalších sérií pokročilých derivátov. To umožní študovať napríklad efekt rozličných substituentov v bočnom reťazci na vlastnosti molekúl a porovnávať vplyv rozdielnej dĺžky lineárneho alkylového reťazca, prípadne jeho rozvetvenie či zavedenie objemnejších skupín. Okrem toho je vďaka inkorporovanej karbonylovej skupine možné syntetizovať aj série rozličných derivátov prostredníctvom kondenzačných reakcií. Z tohto dôvodu bola veľká časť experimentov zameraná práve na optimalizáciu tohto syntetického kroku, nakoniec sa cieľové deriváty podarilo pripraviť s výťažkom 75 % pre derivát s dodecylovým (**42**), respektíve 51 % s adamantyl-etylovým (**50**) postranným reťazcom. Pre potreby tejto práce bola zvolená kondenzácia s dvomi vybranými amínmi, anilínom a 2-aminobenzothiazolom, avšak túto syntetickú metódu možné aplikovať na širokú škálu molekúl. Otvára sa tak aj možnosť syntézy bio-inšpirovaných štruktúr, keďže práve amino skupina je veľmi častým fragmentom u biomolekúl. V budúcnosti by mohla byť zaujímavá aj príprava, charakterizácia a štúdium symetrických molekúl, v ktorých by bol ako centrálné jadro pre kondenzáciu použitý nejaký diamino derivát, napríklad fenyléndiamín. Okrem ďalšej optimalizácie reakčných podmienok s cieľom zvýšiť najmä výťažnosť, je motiváciou budúceho výskumu aj príprava a štúdium derivátov s karbonylovou skupinou zavedenou na alfa pozíciách oboch tiofénových jadier trimérov **40** a **35**, ktoré tak isto môžu byť výbornou platformou pre prípravu symetrických molekúl.

Finálne produkty (**45**, **47**, **52** a **53**) majú v štruktúre zakomponovanú imínovú väzbu, ktorá je základom pre izomerizáciu molekuly a možné uplatnenie v oblasti molekulárnych fotospínačov, prípadne aj molekulárnych motorov. Tieto „smart“ zariadenia majú v budúcnosti veľký potenciál pre aplikácie napríklad v modernej medicíne, či už pri liečbe porúch zraku alebo aj nádorových ochorení, pri čom v literatúre už možno nájsť príklady úspešných *in vitro* aj *in vivo* skúšok takéhoto typu terapie.

6 LITERATÚRA

- 1 MAYER, Günter a Alexander HECKEL. Biologically Active Molecules with a “Light Switch”. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2006, **45**(30), 4900-4921. ISSN 1433-7851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.200600387.
- 2 FEHRENTZ, Timm, Matthias SCHÖNBERGER a Dirk TRAUNER. Optochemical Genetics. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2011, **50**(51), 12156-12182. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201103236.
- 3 BEHARRY, Andrew A. a G. Andrew WOOLLEY. Azobenzene photoswitches for biomolecules. *Chemical Society Reviews* [online]. 2011, **40**(8). ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/c1cs15023e.
- 4 JIA, Shiyang, Wye-Khay FONG, Bim GRAHAM a Ben J. BOYD. Photoswitchable Molecules in Long-Wavelength Light-Responsive Drug Delivery: From Molecular Design to Applications. *Chemistry of Materials* [online]. 2018, **30**(9), 2873-2887. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.8b00357.
- 5 SLETTEN, Ellen M. a Carolyn R. BERTOZZI. From Mechanism to Mouse: A Tale of Two Bioorthogonal Reactions. *Accounts of Chemical Research* [online]. 2011, **44**(9), 666-676. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/ar200148z.
- 6 RWEI, Alina Y., Weiping WANG a Daniel S. KOHANE. Photoresponsive nanoparticles for drug delivery. *Nano Today* [online]. 2015, **10**(4), 451-467. ISSN 17480132. Dostupné z: doi:10.1016/j.nantod.2015.06.004.
- 7 Renewable Capacity Statistics 2021. *International Renewable Energy Agency (IRENA)* [online]. Dostupné z: <https://www.irena.org/publications/2021/March/Renewable-Capacity-Statistics-2021>.
- 8 FUCHTER, Matthew J. On the Promise of Photopharmacology Using Photoswitches: A Medicinal Chemist’s Perspective. *Journal of Medicinal Chemistry* [online]. 2020, **63**(20), 11436-11447. ISSN 0022-2623. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jmedchem.0c00629.
- 9 SZYMAŃSKI, Wiktor, John M. BEIERLE, Hans A. V. KISTEMAKER, Willem A. VELEMA a Ben L. FERİNGA. Reversible Photocontrol of Biological Systems by the Incorporation of Molecular Photoswitches. *Chemical Reviews* [online]. 2013, **113**(8), 6114-6178. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr300179f.
- 10 DUGAVE, Christophe a Luc DEMANGE. Cis–Trans Isomerization of Organic Molecules and Biomolecules: Implications and Applications †. *Chemical Reviews* [online]. 2003, **103**(7), 2475-2532. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr0104375.
- 11 PROUSEK, Josef. *Chémia atmosféry*. Bratislava: Slovenská chemická knižnica FChPT STU v Bratislave, 2013. ISBN 978-80-89597-15-4.
- 12 BLÉGER, David a Stefan HECHT. Visible-Light-Activated Molecular Switches. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2015, **54**(39), 11338-11349. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201500628.
- 13 MORENO, Javier, Mario GERECKE, Lutz GRUBERT, Sergey A. KOVALENKO a Stefan HECHT. Sensitized Two-NIR-Photon Z → E Isomerization of a Visible-Light-Addressable Bistable Azobenzene Derivative. *Angewandte Chemie International*

- Edition* [online]. 2016, **55**(4), 1544-1547. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201509111.
- 14 MUTOH, Katsuya, Yuki NAKAGAWA, Akira SAKAMOTO, Yoichi KOBAYASHI a Jiro ABE. Stepwise Two-Photon-Gated Photochemical Reaction in Photochromic [2.2]Paracyclophane-Bridged Bis(imidazole dimer). *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2015, **137**(17), 5674-5677. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.5b02862.
 - 15 CHEN, Guanying, Hans ÅGREN, Tymish Y. OHULCHANSKY a Paras N. PRASAD. Light upconverting core-shell nanostructures: nanophotonic control for emerging applications. *Chemical Society Reviews* [online]. 2015, **44**(6), 1680-1713. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/C4CS00170B.
 - 16 SHEN, Jie, Liang ZHAO a Gang HAN. Lanthanide-doped upconverting luminescent nanoparticle platforms for optical imaging-guided drug delivery and therapy. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 2013, **65**(5), 744-755. ISSN 0169409X. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2012.05.007.
 - 17 LERCH, Michael M., Mickel J. HANSEN, Gooitzen M. VAN DAM, Wiktor SZYMANSKI a Ben L. FERINGA. Emerging Targets in Photopharmacology. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2016, **55**(37), 10978-10999. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201601931.
 - 18 KIENZLER, Michael A a Ehud Y ISACOFF. Precise modulation of neuronal activity with synthetic photoswitchable ligands. *Current Opinion in Neurobiology* [online]. 2017, **45**, 202-209. ISSN 09594388. Dostupné z: doi:10.1016/j.conb.2017.05.021.
 - 19 TOCHITSKY, Ivan, Michael A. KIENZLER, Ehud ISACOFF a Richard H. KRAMER. Restoring Vision to the Blind with Chemical Photoswitches. *Chemical Reviews* [online]. 2018, **118**(21), 10748-10773. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.7b00723.
 - 20 MERINO, Estíbaliz. Synthesis of azobenzenes: the coloured pieces of molecular materials. *Chemical Society Reviews* [online]. 2011, **40**(7). ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/c0cs00183j.
 - 21 HAMON, Florian, Florence DJEDAINI-PILARD, Francis BARBOT a Christophe LEN. Corrigendum to "Azobenzenes—synthesis and carbohydrate applications" [Tetrahedron 65 (49) (2008) 10105–10123]. *Tetrahedron* [online]. 2010, **66**(13). ISSN 00404020. Dostupné z: doi:10.1016/j.tet.2010.01.057.
 - 22 BRIQUET, Ludovic, Daniel P. VERCAUTEREN, Jean-Marie ANDRÉ, Eric A. PERPÈTE a Denis JACQUEMIN. On the geometries and UV/Vis spectra of substituted trans-azobenzenes. *Chemical Physics Letters* [online]. 2007, **435**(4-6), 257-262. ISSN 00092614. Dostupné z: doi:10.1016/j.cplett.2006.12.065.
 - 23 RENNER, Christian a Luis MORODER. Azobenzene as Conformational Switch in Model Peptides. *ChemBioChem* [online]. 2006, **7**(6), 868-878. ISSN 14394227. Dostupné z: doi:10.1002/cbic.200500531.
 - 24 GOROSTIZA, P., M. VOLGRAF, R. NUMANO, S. SZOBOTA, D. TRAUNER a E. Y. ISACOFF. Mechanisms of photoswitch conjugation and light activation of an ionotropic glutamate receptor. *Proceedings of the National Academy of*

- Sciences* [online]. 2007, **104**(26), 10865-10870. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.0701274104.
- 25 ZHANG, Fuzhong, Arash ZARRINE-AFSAR, M. Sameer AL-ABDUL-WAHID, R. Scott PROSSER, Alan R. DAVIDSON a G. Andrew WOOLLEY. Structure-Based Approach to the Photocontrol of Protein Folding. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2009, **131**(6), 2283-2289. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja807938v.
 - 26 BEHARRY, Andrew A., Oleg SADOVSKI a G. Andrew WOOLLEY. Azobenzene Photoswitching without Ultraviolet Light. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2011, **133**(49), 19684-19687. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja209239m.
 - 27 SADOVSKI, Oleg, Andrew A. BEHARRY, Fuzhong ZHANG a G. Andrew WOOLLEY. Spectral Tuning of Azobenzene Photoswitches for Biological Applications. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2009, **48**(8), 1484-1486. ISSN 1433-7851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.200805013.
 - 28 BLÉGER, David, Jutta SCHWARZ, Albert M. BROUWER a Stefan HECHT. O - Fluoroazobenzenes as Readily Synthesized Photoswitches Offering Nearly Quantitative Two-Way Isomerization with Visible Light. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2012, **134**(51), 20597-20600. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja310323y.
 - 29 WANG, Dongsheng a Si WU. Red-Light-Responsive Supramolecular Valves for Photocontrolled Drug Release from Mesoporous Nanoparticles. *Langmuir* [online]. 2016, **32**(2), 632-636. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/acs.langmuir.5b04399.
 - 30 FISHER, Ernst a Yehuda HIRSHBERG. Formation of Coloured Forms of Spirans by Low-temperature Irradiation. *Journal of the Chemical Society* [online]. 1952, 4522-4524. ISSN 0368-1769. Dostupné z: doi:10.1039/jr9520004518.
 - 31 KLAJN, Rafal. Spiropyran-based dynamic materials. *Chem. Soc. Rev* [online]. 2014, **43**(1), 148-184. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/C3CS60181A.
 - 32 BLETZ, M., U. PFEIFER-FUKUMURA, U. KOLB a W. BAUMANN. Ground- and First-Excited-Singlet-State Electric Dipole Moments of Some Photochromic Spirobenzopyrans in Their Spiropyran and Merocyanine Form †. *The Journal of Physical Chemistry A* [online]. 2002, **106**(10), 2232-2236. ISSN 1089-5639. Dostupné z: doi:10.1021/jp012562q.
 - 33 TIAN, Weiguo a Jintao TIAN. An insight into the solvent effect on photo-, solvatochromism of spiropyran through the perspective of intermolecular interactions. *Dyes and Pigments* [online]. 2014, **105**, 66-74. ISSN 0143-7208. Dostupné z: doi:10.1016/j.dyepig.2014.01.020.
 - 34 CHEN, Hongbin a Yi LIAO. Photochromism based on reversible proton transfer. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2015, **300**, 22-26. ISSN 1010-6030. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochem.2014.12.008.
 - 35 SHI, Zheng, Ping PENG, Daniel STROHECKER a Yi LIAO. Long-Lived Photoacid Based upon a Photochromic Reaction. *Journal of the American Chemical*

- Society* [online]. 2011, **133**(37), 14699-14703. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja203851c.
- 36 ABEYRATHNA, Nawodi a Yi LIAO. A Reversible Photoacid Functioning in PBS Buffer under Visible Light. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2015, **137**(35), 11282-11284. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.5b06218.
 - 37 PENG, Ping, Daniel STROHECKER a Yi LIAO. Negative photochromism of a TCF chromophore. *Chemical Communications* [online]. 2011, **47**(30). ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/c1cc12379c.
 - 38 JOHNS, Valentine K., Ping PENG, Joseph DEJESUS, Zhuozhi WANG a Yi LIAO. Visible-Light-Responsive Reversible Photoacid Based on a Metastable Carbanion. *Chemistry - A European Journal* [online]. 2014, **20**(3), 689-692. ISSN 09476539. Dostupné z: doi:10.1002/chem.201304226.
 - 39 CHEN, Linfeng, Wenqian WANG, Bin SU, et al. A Light-Responsive Release Platform by Controlling the Wetting Behavior of Hydrophobic Surface. *ACS Nano* [online]. 2013, **8**(1), 744-751. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/nm405398d.
 - 40 WANG, Xiaorui, Jinming HU, Guhuan LIU, Jie TIAN, Huijuan WANG, Ming GONG a Shiyong LIU. Reversibly Switching Bilayer Permeability and Release Modules of Photochromic Polymersomes Stabilized by Cooperative Noncovalent Interactions. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2015, **137**(48), 15262-15275. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.5b10127.
 - 41 IRIE, Masahiro. Diarylethenes for Memories and Switches. *Chemical Reviews* [online]. 2000, **100**(5), 1685-1716. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr980069d.
 - 42 SHIQIN, Zhu, Li WENLONG a Zhu WEIHONG. Photochromic Diarylethenes Based on Novel Ethene Bridges. *Progress in Chemistry* [online]. 2016, **28**(7), 975-992. ISSN 1005281X. Dostupné z: doi:10.7536/PC160210.
 - 43 TOSIC, Oliver, Kai ALTENHÖNER a Jochen MATTAY. Photochromic dithienylethenes with extended π -systems. *Photochem. Photobiol. Sci* [online]. 2010, **9**(2), 128-130. ISSN 1474-905X. Dostupné z: doi:10.1039/B9PP00100J.
 - 44 FUKAMINATO, Tuyoshi, Takashi HIROSE, Takao DOI, Masaki HAZAMA, Kenji MATSUDA a Masahiro IRIE. Molecular Design Strategy toward Diarylethenes That Photoswitch with Visible Light. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2014, **136**(49), 17145-17154. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja5090749.
 - 45 FREDRICH, Sebastian, Robert GÖSTL, Martin HERDER, Lutz GRUBERT a Stefan HECHT. Switching Diarylethenes Reliably in Both Directions with Visible Light. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2016, **55**(3), 1208-1212. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201509875.
 - 46 XIAO, Chao, Wei-Ye ZHAO, Da-Yang ZHOU, Yan HUANG, Ye TAO, Wan-Hua WU a Cheng YANG. Recent advance of photochromic diarylethenes-containing supramolecular systems. *Chinese Chemical Letters* [online]. 2015, **26**(7), 817-824. ISSN 10018417. Dostupné z: doi:10.1016/j.cclet.2015.05.013.
 - 47 HIGASHIGUCHI, Kenji, Genki TAIRA, Jun-ichiro KITAI, Takashi HIROSE a Kenji MATSUDA. Photoinduced Macroscopic Morphological Transformation of an Amphiphilic Diarylethene Assembly: Reversible Dynamic Motion. *Journal of the*

- American Chemical Society* [online]. 2015, **137**(7), 2722-2729. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja512924q.
- 48 BARONCINI, Massimo, Serena SILVI a Alberto CREDI. Photo- and Redox-Driven Artificial Molecular Motors. *Chemical Reviews* [online]. 2019, **120**(1), 200-268. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.9b00291.
- 49 HARRIS, Jared D., Mark J. MORAN a Ivan APRAHAMIAN. New molecular switch architectures. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2018, **115**(38), 9414-9422. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.1714499115.
- 50 KUMPULAINEN, Tatu, Bernhard LANG, Arnulf ROSSPEINTNER a Eric VAUTHEY. Ultrafast Elementary Photochemical Processes of Organic Molecules in Liquid Solution. *Chemical Reviews* [online]. 2017, **117**(16), 10826-10939. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.6b00491.
- 51 MARTIN, Colin J., Gwénaél RAPENNE, Takuya NAKASHIMA a Tsuyoshi KAWAI. Recent progress in development of photoacid generators. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. 2018, **34**, 41-51. ISSN 13895567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochemrev.2018.01.003.
- 52 TOLBERT, Laren M. a Kyril M. SOLNTSEV. Excited-State Proton Transfer: From Constrained Systems to “Super” Photoacids to Superfast Proton Transfer †. *Accounts of Chemical Research* [online]. 2002, **35**(1), 19-27. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/ar990109f.
- 53 CHOU, Pi-Tai a Kyril M. SOLNTSEV. Photoinduced Proton Transfer in Chemistry and Biology. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2014, **119**(6), 2089-2089 [cit. 2021-02-26]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp510024r.
- 54 LIAO, Yi. Design and Applications of Metastable-State Photoacids. *Accounts of Chemical Research* [online]. 2017, **50**(8), 1956-1964. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/acs.accounts.7b00190.
- 55 PETERS, Maïke V., Ragnar S. STOLL, Andreas KÜHN a Stefan HECHT. Photoswitching of Basicity. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2008, **47**(32), 5968-5972. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.200802050.
- 56 SHIRAKAWA, Hideki, Edwin J. LOUIS, Alan G. MACDIARMID, Chwan K. CHIANG a Alan J. HEEGER. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x . *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* [online]. 1977, (16), 578-580. ISSN 0022-4936. Dostupné z: doi:10.1039/c39770000578.
- 57 The Nobel Prize. The Nobel Prize in Chemistry 2000. [online]. Dostupné z: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/>.
- 58 SONAR, Prashant, Samarendra P. SINGH, Philippe LECLÈRE, Mathieu SURIN, Roberto LAZZARONI, Ting Ting LIN, Ananth DODABALAPUR a Alan SELLINGER. Synthesis, characterization and comparative study of thiophene–benzothiadiazole based donor–acceptor–donor (D–A–D) materials. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2009, **19**(20). ISSN 0959-9428. Dostupné z: doi:10.1039/b820528k.
- 59 TAKIMIYA, Kazuo, Itaru OSAKA a Masahiro NAKANO. π -Building Blocks for Organic Electronics: Revaluation of “Inductive” and “Resonance” Effects of π -Electron

- Deficient Units. *Chemistry of Materials* [online]. 2013, **26**(1), 587-593. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm4021063.
- 60 CANSU-ERGUN, Emine Gul. Chemical Insight Into Benzimidazole Containing Donor-Acceptor-Donor Type π -Conjugated Polymers: Benzimidazole As An Acceptor. *Polymer Reviews* [online]. 2017, **58**(1), 42-62. ISSN 1558-3724. Dostupné z: doi:10.1080/15583724.2017.1329210.
- 61 LIU, Qishi, Yufan JIANG, Ke JIN, et al. 18% Efficiency organic solar cells. *Science Bulletin* [online]. 2020, **65**(4), 272-275. ISSN 20959273. Dostupné z: doi:10.1016/j.scib.2020.01.001.
- 62 LI, Benhao, Mengyao ZHAO a Fan ZHANG. Rational Design of Near-Infrared-II Organic Molecular Dyes for Bioimaging and Biosensing. *ACS Materials Letters* [online]. 2020, **2**(8), 905-917. ISSN 2639-4979. Dostupné z: doi:10.1021/acsmaterialslett.0c00157.
- 63 SCHARBER, Markus Clark a Niyazi Serdar SARICIFTCI. Low Band Gap Conjugated Semiconducting Polymers. *Advanced Materials Technologies* [online]. 2021, **6**(4). ISSN 2365-709X. Dostupné z: doi:10.1002/admt.202000857.
- 64 QIAN, Gang, Bo DAI, Min LUO, Dengbin YU, Jie ZHAN, Zhiqiang ZHANG, Dongge MA a Zhi Yuan WANG. Band Gap Tunable, Donor-Acceptor-Donor Charge-Transfer Heteroquinoid-Based Chromophores: Near Infrared Photoluminescence and Electroluminescence. *Chemistry of Materials* [online]. 2008, **20**(19), 6208-6216. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm801911n.
- 65 GUTZLER, Rico a Dmitrii F. PEREPICHKA. Π -Electron Conjugation in Two Dimensions. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2013, **135**(44), 16585-16594. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja408355p.
- 66 RONCALI, J. Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2007, **28**(17), 1761-1775. ISSN 10221336. Dostupné z: doi:10.1002/marc.200700345.
- 67 STRANIUS, Kati, Manuel HERTZOG a Karl BÖRJESSON. Selective manipulation of electronically excited states through strong light-matter interactions. *Nature Communications* [online]. 2018, **9**(1), 2273. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/s41467-018-04736-1.
- 68 DONG, Huanli, Xiaolong FU, Jie LIU, Zongrui WANG a Wenping HU. 25th Anniversary Article: Key Points for High-Mobility Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials* [online]. 2013, **25**(43), 6158-6183. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201302514.
- 69 MORI, Hiroki a Yasushi NISHIHARA. Low-bandgap semiconducting polymers based on sulfur-containing phenacene-type molecules for transistor and solar cell applications. *Polymer Journal* [online]. 2018, **50**(8), 615-625. ISSN 0032-3896. Dostupné z: doi:10.1038/s41428-018-0072-4.
- 70 MIYAURA, Norio a Akira SUZUKI. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chemical Reviews* [online]. 1995, **95**(7), 2457-2483. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr00039a007.

- 71 STILLE, John K. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles[New Synthetic Methods(58)]. *Angewandte Chemie International Edition in English* [online]. 1986, **25**(6), 508-524. ISSN 0570-0833. Dostupné z: doi:10.1002/anie.198605081.
- 72 TAMAO, Kohei, Koji SUMITANI a Makoto KUMADA. Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1972, **94**(12), 4374-4376. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja00767a075.
- 73 NEGISHI, Eiichi. Palladium- or nickel-catalyzed cross coupling. A new selective method for carbon-carbon bond formation. *Accounts of Chemical Research* [online]. 1982, **15**(11), 340-348. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/ar00083a001.
- 74 LI, Chaonan, Wei ZHANG, Shi LIU, Xiuli HU a Zhigang XIE. Mitochondria-Targeting Organic Nanoparticles for Enhanced Photodynamic/Photothermal Therapy. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2020, **12**(27), 30077-30084. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.0c06144.
- 75 DANG, Dongfeng, Xiaochi WANG, Daquan WANG, Zhiwei YANG, Dongxiao HAO, Yanzi XU, Shengli ZHANG a Lingjie MENG. Fluorescent Organic Nanoparticles Constructed by a Facile “Self-Isolation Enhanced Emission” Strategy for Cell Imaging. *ACS Applied Nano Materials* [online]. 2018, **1**(5), 2324-2331. ISSN 2574-0970. Dostupné z: doi:10.1021/acsanm.8b00409.
- 76 LIU, Shunjie, Chao CHEN, Yuanyuan LI, et al. Constitutional Isomerization Enables Bright NIR-II AIEgen for Brain-Inflammation Imaging. *Advanced Functional Materials* [online]. 2020, **30**(7). ISSN 1616-301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201908125.
- 77 FRAIND, Alicia M. a John D. TOVAR. Comparative Survey of Conducting Polymers Containing Benzene, Naphthalene, and Anthracene Cores: Interplay of Localized Aromaticity and Polymer Electronic Structures. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2010, **114**(9), 3104-3116. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp9101459.
- 78 LÈRE-PORTE, Jean-Pierre, Joël J. E. MOREAU, Françoise SEREIN-SPIRAU, Christophe TORREILLES, Arieta RIGHI, Jean-Louis SAUVAJOL a Monique BRUNET. Synthesis, orientation and optical properties of thiophene–dialkoxyphenylene copolymers. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2000, **10**(4), 927-932. ISSN 09599428. Dostupné z: doi:10.1039/a909155f.
- 79 SILVA, Raigna A., Françoise SEREIN-SPIRAU, Mohammed BOUACHRINE, Jean-Pierre LÈRE-PORTE a Joël J. E MOREAU. Synthesis and characterization of thienylene–phenylene copolymers with oligo(ethylene oxide) side chains. *J. Mater. Chem* [online]. 2004, **14**(20), 3043-3050. ISSN 0959-9428. Dostupné z: doi:10.1039/B406613H.
- 80 LOIS, Sandrine, Jean-Charles FLORÈS, Jean-Pierre LÈRE-PORTE, et al. How to Build Fully π -Conjugated Architectures with Thienylene and Phenylene Fragments. *European Journal of Organic Chemistry* [online]. 2007, **2007**(24), 4019-4031. ISSN 1434193X. Dostupné z: doi:10.1002/ejoc.200601114.

- 81 HOMYAK, Patrick, Yao LIU, Feng LIU, Thomas P. RUSSEL a E. Bryan COUGHLIN. Systematic Variation of Fluorinated Diketopyrrolopyrrole Low Bandgap Conjugated Polymers: Synthesis by Direct Arylation Polymerization and Characterization and Performance in Organic Photovoltaics and Organic Field-Effect Transistors. *Macromolecules* [online]. 2015, **48**(19), 6978-6986. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/acs.macromol.5b01275.
- 82 DESHMUKH, Kedar D., Rukiya MATSIDIK, Shyamal K. K. PRASAD, et al. Impact of Acceptor Fluorination on the Performance of All-Polymer Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2017, **10**(1), 955-969. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.7b14582.
- 83 BARŁÓG, Maciej, Ihor KULAI, Xiaozhou JI, et al. Synthesis, characterization and crystal structures of novel fluorinated di(thiazolyl)benzene derivatives. *Organic Chemistry Frontiers* [online]. 2019, **6**(6), 780-790. ISSN 2052-4129. Dostupné z: doi:10.1039/C9QO00044E.
- 84 KIRSCH, Peer. *Modern Fluoroorganic Chemistry* [online]. Wiley, 2004. ISBN 9783527306916. Dostupné z: doi:10.1002/352760393X.
- 85 ZHU, Congzhi a Lei FANG. Locking the Coplanar Conformation of π -Conjugated Molecules and Macromolecules Using Dynamic Noncovalent Bonds. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2018, **39**(2). ISSN 10221336. Dostupné z: doi:10.1002/marc.201700241.
- 86 LEI, Ting, Jie-Yu WANG a Jian PEI. Roles of Flexible Chains in Organic Semiconducting Materials. *Chemistry of Materials* [online]. 2013, **26**(1), 594-603. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm4018776.
- 87 MEI, Jianguo a Zhenan BAO. Side Chain Engineering in Solution-Processable Conjugated Polymers. *Chemistry of Materials* [online]. 2013, **26**(1), 604-615. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm4020805.
- 88 YATSUHASHI, Tomoyuki, Yuka NAKAJIMA, Tetsuya SHIMADA, Hiroshi TACHIBANA a Haruo INOUE. Molecular Mechanism for the Radiationless Deactivation of the Intramolecular Charge-Transfer Excited Singlet State of Aminofluorenones through Hydrogen Bonds with Alcohols. *The Journal of Physical Chemistry A* [online]. 1998, **102**(45), 8657-8663. ISSN 1089-5639. Dostupné z: doi:10.1021/jp981975x.
- 89 KRAJČOVIČ, Jozef, Alexander KOVALENKO, Patricie HEINRICHOVÁ, Martin VALA a Martin WEITER. Solid-state deep blue and UV fluorescent dyes based on para-bis(2-thienyl)phenylene. *Journal of Luminescence* [online]. 2015, **167**, 222-226. ISSN 00222313. Dostupné z: doi:10.1016/j.jlumin.2015.06.043.
- 90 SCHWERTFEGGER, Hartmut, Andrey A. FOKIN a Peter R. SCHREINER. Diamonds are a Chemist's Best Friend: Diamondoid Chemistry Beyond Adamantane. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2008, **47**(6), 1022-1036. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.200701684.
- 91 KRAJČOVIČ, Jozef, Alexander KOVALENKO, Patricie HEINRICHOVÁ, Martin VALA a Martin WEITER. Adamantyl side groups boosting the efficiency and thermal

- stability of organic solid-state fluorescent dyes. *Journal of Luminescence* [online]. 2016, **175**, 94-99. ISSN 00222313. Dostupné z: doi:10.1016/j.jlumin.2016.02.019.
- 92 KOVALENKO, Alexander, Cigdem YUMUSAK, Patricie HEINRICHOVA, et al. Adamantane substitutions: a path to high-performing, soluble, versatile and sustainable organic semiconducting materials. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2017, **5**(19), 4716-4723. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C6TC05076J.
- 93 DAHADHA, Adnan A., Mohammad M. ALDHOUN a Till OPATZ. Nickel and palladium catalyzed Kumada-Tamao-Corriu cross-coupling reactions: scope and recent advances. *Arkivoc* [online]. 2019, **2018**(6), 234-253. ISSN 1551-7012. Dostupné z: doi:10.24820/ark.5550190.p010.746.
- 94 ECHAVARREN, Antonio M. a Diego J. CRDENAS. Mechanistic Aspects of Metal-Catalyzed C,C- and C,X-Bond-Forming Reactions. DE MEIJERE, Armin a Francois DIEDERICH, ed. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag, 2004, s. 1-40. ISBN 9783527619535. Dostupné z: doi:10.1002/9783527619535.ch1.
- 95 CARSTEN, Bridget, Feng HE, Hae Jung SON, Tao XU a Luping YU. Stille Polycondensation for Synthesis of Functional Materials. *Chemical Reviews* [online]. 2011, **111**(3), 1493-1528. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr100320w.
- 96 HUO, Shouquan, Robert MROZ a Jeffrey CARROLL. Negishi coupling in the synthesis of advanced electronic, optical, electrochemical, and magnetic materials. *Organic Chemistry Frontiers* [online]. 2015, **2**(4), 416-445. ISSN 2052-4129. Dostupné z: doi:10.1039/C4QO00322E.
- 97 HERAVI, Majid M., Elaheh HASHEMI a Niousha NAZARI. Negishi coupling: an easy progress for C–C bond construction in total synthesis. *Molecular Diversity* [online]. 2014, **18**(2), 441-472. ISSN 1381-1991. Dostupné z: doi:10.1007/s11030-014-9510-1.
- 98 WAN, Meixiu, Weiping WU, Guangyi SANG, Yingping ZOU, Yunqi LIU a Yongfang LI. Poly(thienylene-vinylene-thienylene) with cyano substituent: Synthesis and application in field-effect transistor and polymer solar cell. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* [online]. 2009, **47**(16), 4028-4036. ISSN 0887624X. Dostupné z: doi:10.1002/pola.23464.
- 99 VALIULIN, Roman. *Organic Chemistry: 100 Must-Know Mechanisms* [online]. De Gruyter, 2020. ISBN 9783110608373. Dostupné z: doi:10.1515/9783110608373.
- 100 BORDER, Emily C., Victoria L. BLAIR a Philip C. ANDREWS. An Efficient Microwave Method for the Synthesis of Imines. *Australian Journal of Chemistry* [online]. 2015, **68**(5). ISSN 0004-9425. Dostupné z: doi:10.1071/CH14659.

7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

(Bu)₃SnCl: tributylcín chlorid

A: elektrón-akceptor

D: elektrón-donor

DCM: dichlórmétán

DMF: *N,N*-dimetylformamid

DPP: diketopyrrolopyrrol

GC-MS: plynový chromatograf s hmotnostným spektrometrom

HOMO: najvyšší obsadený molekulový orbitál

HPLC: vysokoúčinná kvapalinová chromatografia

*i*PrMgCl: *iso*-propylmagnézium chlorid

IRENA: Medzinárodná agentúra pre obnoviteľnú energiu

LT: laboratórna teplota

LUMO: najnižší neobsadený molekulový orbitál

MTBE: metyl-*tert*-butyl éter

MW: mikrovlnný reaktor

n-BuLi: *n*-butyllítium

NBS: *N*-brómsukcínimid

NFP: *N*-formylpiperidín

Ni(dppp)Cl₂: Chlorid [1,3-bis(difenylfosfíno)propán]nikelnatý

OLED: organická svetlo emitujúca dióda

Pd(PPh₃)₄: tetrakis(trifenylfosfín)paládium

PE: petroléter

PEO-*b*-PSPA: poly(etylénoxid)-*b*-polyspiropyrán

PMI: *N*-bis(1-hexyheptyl)perylén-3,4-dikarboxyl monoimid

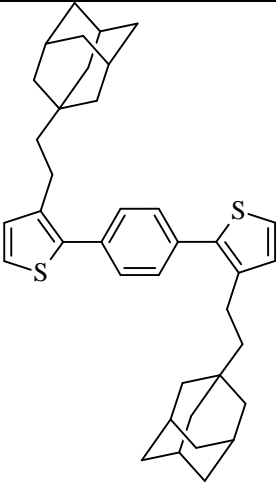
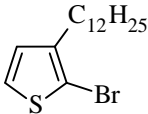
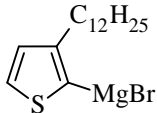
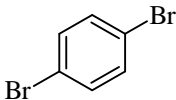
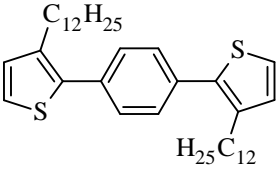
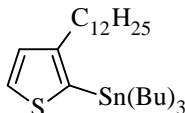
THF: tetrahydrofurán

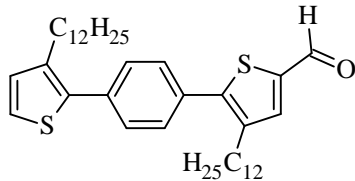
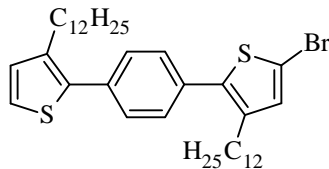
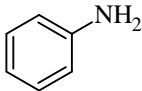
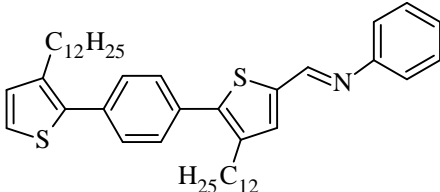
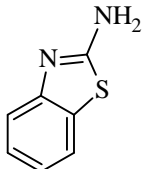
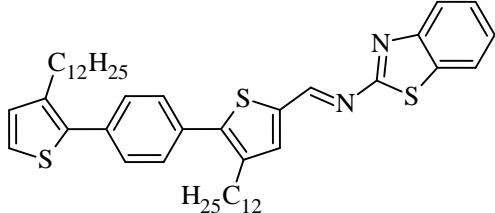
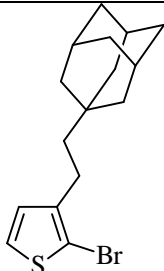
TLC: Chromatografia na tenkej vrstve

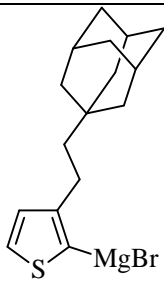
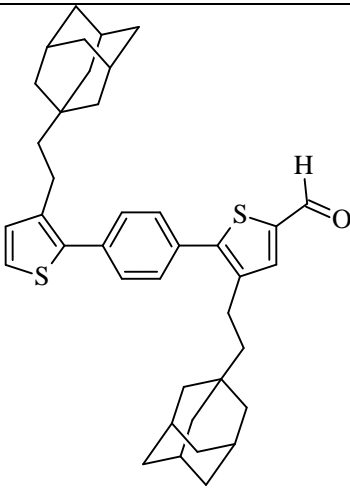
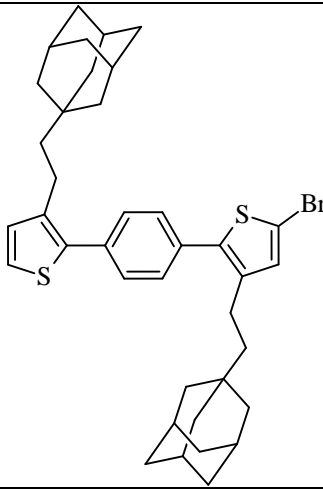
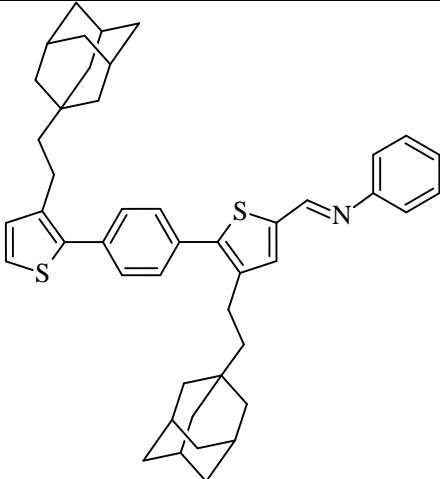
XRD: röntgenová difrakčná analýza

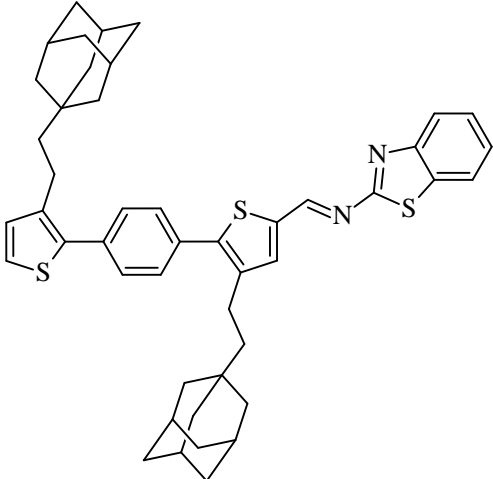
8 PRÍLOHY

8.1 Zoznam východiskových látok a pripravených zlúčenín

Popis	Štruktúra
<p>Kódové označenie: 35 Názov: 1,4-bis(3-(2-((3<i>r</i>,5<i>r</i>,7<i>r</i>)-adamantán-1-yl)etyl)tiofén-2-yl)benzén Registračné číslo CAS: – Molekulový vzorec: C₃₈H₄₆S₂ Molekulová hmotnosť: 566.90 g·mol⁻¹</p>	
<p>Kódové označenie: 37 Názov: 2-bróm-3-dodecyltiofén Registračné číslo CAS: 139100-06-4 Molekulový vzorec: C₁₆H₂₇BrS Molekulová hmotnosť: 331.35 g·mol⁻¹</p>	
<p>Kódové označenie: 38 Názov: (3-dodecylthien-2-yl)magnézium bromid Registračné číslo CAS: 1070654-42-0 Molekulový vzorec: C₁₆H₂₇BrMgS Molekulová hmotnosť: 355.66 g·mol⁻¹</p>	
<p>Kódové označenie: 39 Názov: 1,4-dibrómbenzén Registračné číslo CAS: 106-37-6 Molekulový vzorec: C₆H₄Br₂ Molekulová hmotnosť: 235.90 g·mol⁻¹</p>	
<p>Kódové označenie: 40 Názov: 1,4-bis(3-dodecyltiofén-2-yl)fenylén Registračné číslo CAS: 201533-41-7 Molekulový vzorec: C₃₈H₅₈S₂ Molekulová hmotnosť: 579.00 g·mol⁻¹</p>	
<p>Kódové označenie: 41 Názov: tributyl(3-dodecyl-2-thienyl)-stanán Registračné číslo CAS: 208053-19-4 Molekulový vzorec: C₂₈H₅₄SSn Molekulová hmotnosť: 541.50 g·mol⁻¹</p>	

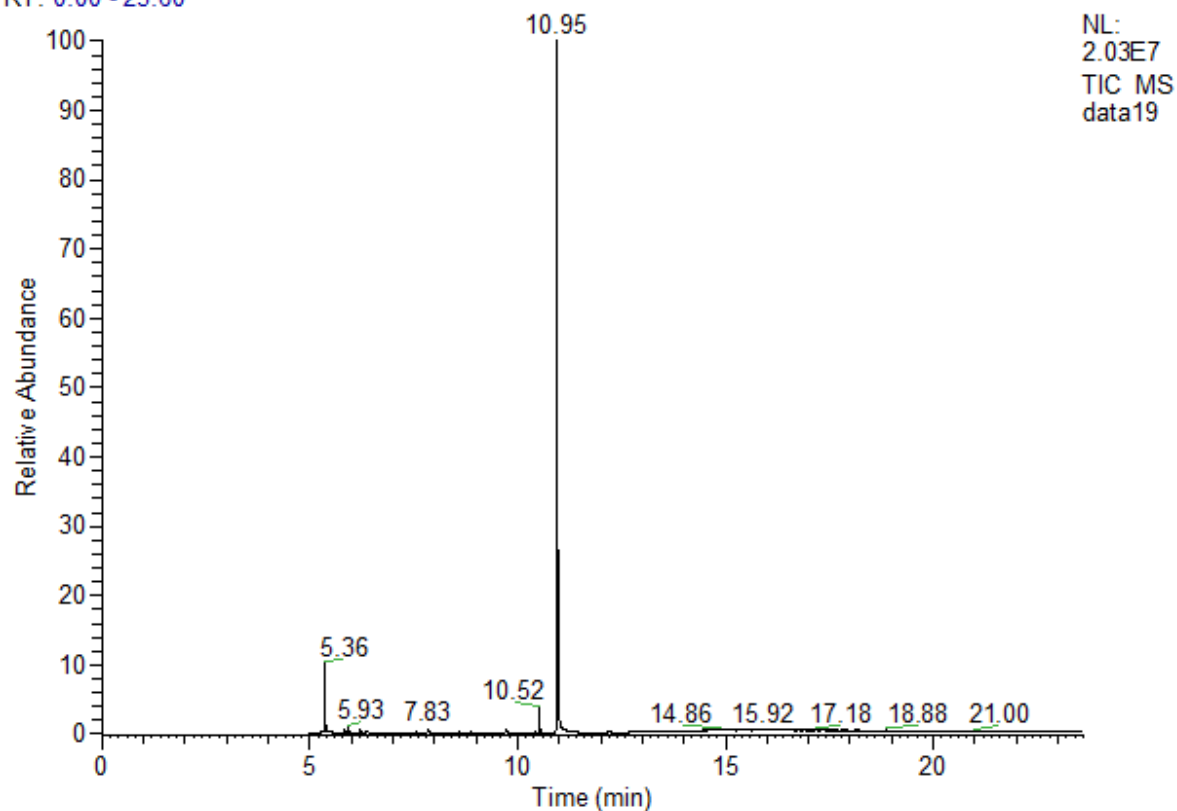
<p>Kódové označenie: 42 Názov: 4-dodecyl-5-(4-(3-dodecyltiofén-2-yl)fenyl)tiofén-2-karbáldehyd Registračné číslo CAS: – (nový derivát) Molekulový vzorec: C₃₉H₅₈OS₂ Molekulová hmotnosť: 607.01 g·mol⁻¹</p>	
<p>Kódové označenie: 43 Názov: 5-bróm-3-dodecyl-2-(4-(3-dodecyltiofén-2-yl)fenyl)tiofén Registračné číslo CAS: – (nový derivát) Molekulový vzorec: C₃₈H₅₇BrS₂ Molekulová hmotnosť: 657.89 g·mol⁻¹</p>	
<p>Kódové označenie: 44 Názov: anilín Registračné číslo CAS: 62-53-3 Molekulový vzorec: C₆H₇N Molekulová hmotnosť: 93.13 g·mol⁻¹</p>	
<p>Kódové označenie: 45 Názov: 1-(4-dodecyl-5-(4-(3-dodecyltiofén-2-yl)fenyl)tiofén-2-yl)-N-fenylmetánimín Registračné číslo CAS: – (nový derivát) Molekulový vzorec: C₄₅H₆₃NS₂ Molekulová hmotnosť: 682.12 g·mol⁻¹</p>	
<p>Kódové označenie: 46 Názov: 2-aminobenzothiazol Registračné číslo CAS: 136-95-8 Molekulový vzorec: C₇H₆N₂S Molekulová hmotnosť: 150.20 g·mol⁻¹</p>	
<p>Kódové označenie: 47 Názov: N-(benzo[d]thiazol-2-yl)-1-(4-dodecyl-5-(4-(3-dodecyltiofén-2-yl)fenyl)tiofén-2-yl)metánimín Registračné číslo CAS: – (nový derivát) Molekulový vzorec: C₄₆H₆₂N₂S₃ Molekulová hmotnosť: 739.19 g·mol⁻¹</p>	
<p>Kódové označenie: 48 Názov: 3-(2-((3<i>r</i>,5<i>r</i>,7<i>r</i>)-adamantán-1-yl)etyl)-2-brómtiofén Registračné číslo CAS: – Molekulový vzorec: C₁₆H₂₁BrS Molekulová hmotnosť: 325.31 g·mol⁻¹</p>	

<p>Kódové označenie: 49 Názov: (3-(2-((3<i>r</i>,5<i>r</i>,7<i>r</i>)-adamantán-1-yl)etyl)tiofén-2-yl)magnézium bromid Registračné číslo CAS: – Molekulový vzorec: C₁₆H₂₁BrMgS Molekulová hmotnosť: 349.61 g·mol⁻¹</p>	
<p>Kódové označenie: 50 Názov: 4-(2-((3<i>r</i>,5<i>r</i>,7<i>r</i>)-adamantán-1-yl)etyl)-5-(4-(3-(2-((3<i>r</i>,5<i>r</i>,7<i>r</i>)-adamantán-1-yl)etyl)tiofén-2-yl)fenyl)tiofén-2-karbádehyd Registračné číslo CAS: – (nový derivát) Molekulový vzorec: C₃₉H₄₆OS₂ Molekulová hmotnosť: 594.91 g·mol⁻¹</p>	
<p>Kódové označenie: 51 Názov: 3-(2-((3<i>r</i>,5<i>r</i>,7<i>r</i>)-adamantán-1-yl)etyl)-2-(4-(3-(2-((3<i>r</i>,5<i>r</i>,7<i>r</i>)-adamantán-1-yl)etyl)tiofén-2-yl)fenyl)-5-brómtiofén Registračné číslo CAS: – (nový derivát) Molekulový vzorec: C₃₈H₄₅BrS₂ Molekulová hmotnosť: 645.80 g·mol⁻¹</p>	
<p>Kódové označenie: 52 Názov: 1-(4-(2-((3<i>r</i>,5<i>r</i>,7<i>r</i>)-adamantán-1-yl)etyl)-5-(4-(3-(2-((3<i>r</i>,5<i>r</i>,7<i>r</i>)-adamantán-1-yl)etyl)tiofén-2-yl)fenyl)tiofén-2-yl)-<i>N</i>-fenylmetánimín Registračné číslo CAS: – (nový derivát) Molekulový vzorec: C₄₅H₅₁NS₂ Molekulová hmotnosť: 670.02 g·mol⁻¹</p>	

<p>Kódové označenie: 53</p> <p>Názov: 1-(4-(2-((3<i>r</i>,5<i>r</i>,7<i>r</i>)-adamantán-1-yl)etyl)-5-(4-(3-(2-((3<i>r</i>,5<i>r</i>,7<i>r</i>)-adamantán-1-yl)etyl)tiofén-2-yl)fenyl)tiofén-2-yl)-<i>N</i>-(benzo[<i>d</i>]thiazol-2-yl)metánimín</p> <p>Registračné číslo CAS: – (nový derivát)</p> <p>Molekulový vzorec: C₄₆H₅₀N₂S₃</p> <p>Molekulová hmotnosť: 727.10 g·mol⁻¹</p>	
---	--

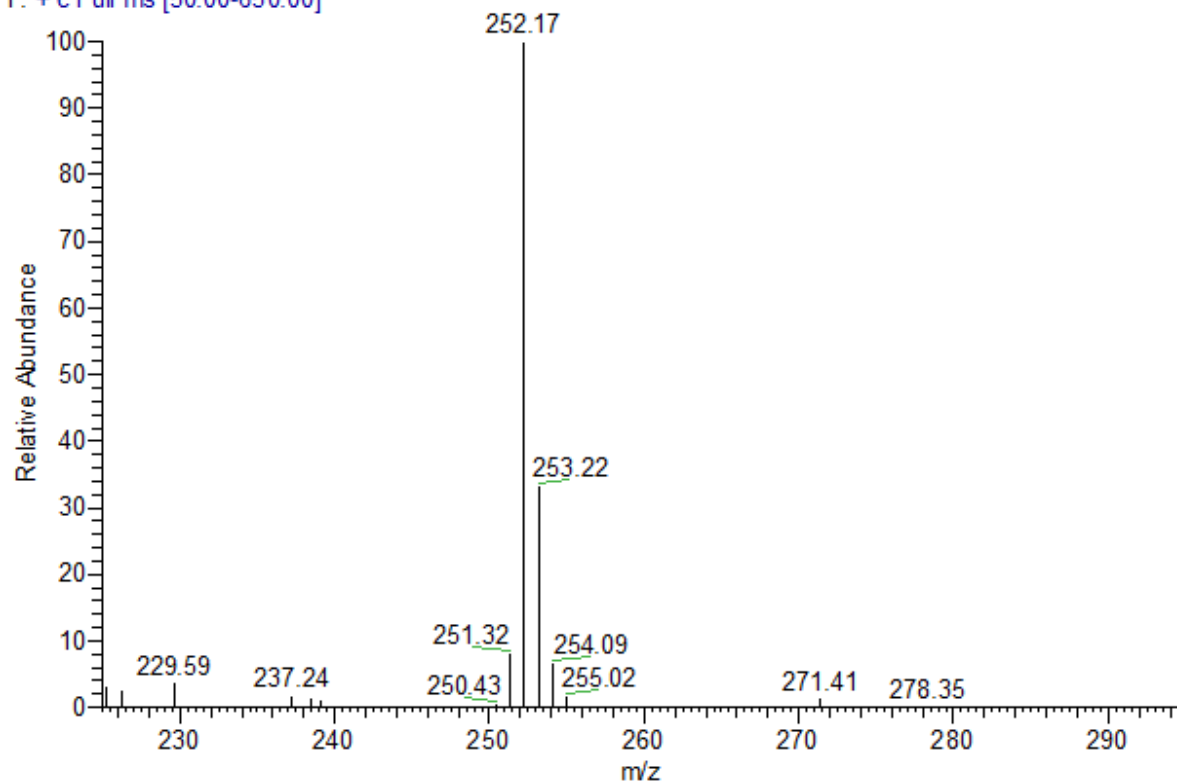
8.2 Spektrá

RT: 0.00 - 23.60



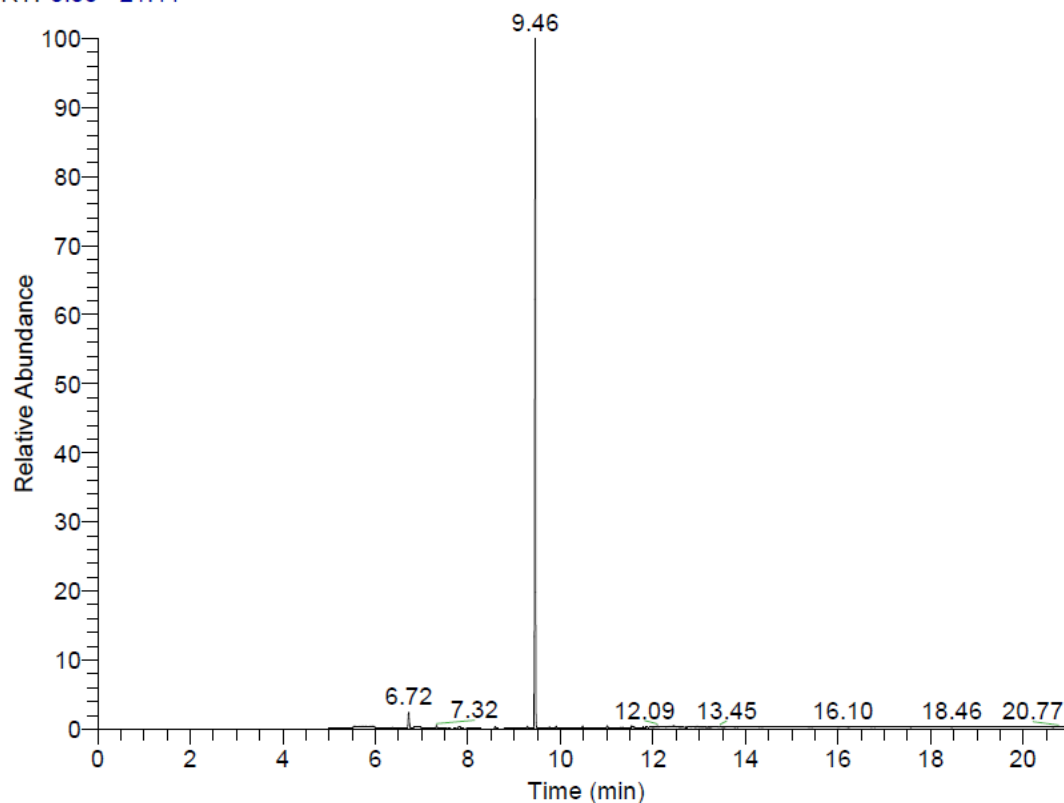
data19 #638 RT: 10.94 AV: 1 NL: 1.30E5

T: + c Full ms [50.00-650.00]



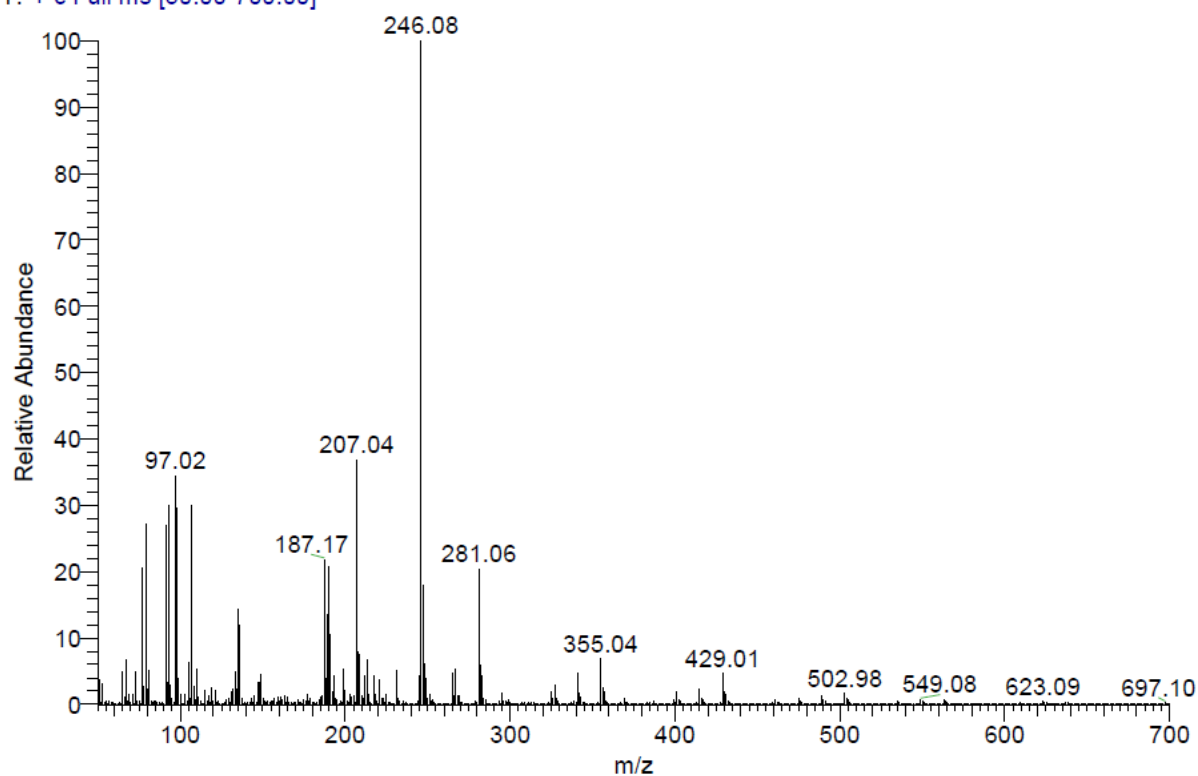
Obrázok 63: GC-MS analýza (experiment v kapitole 3.3.1.1), v čase RT = 10.95 min je látka s $m/z = 252.17$, čo odpovedá 3-dodecyltiofēnu (teoretické $m/z = 252.46$) vzniknutom rozkladom látky **38**

RT: 0.00 - 21.11

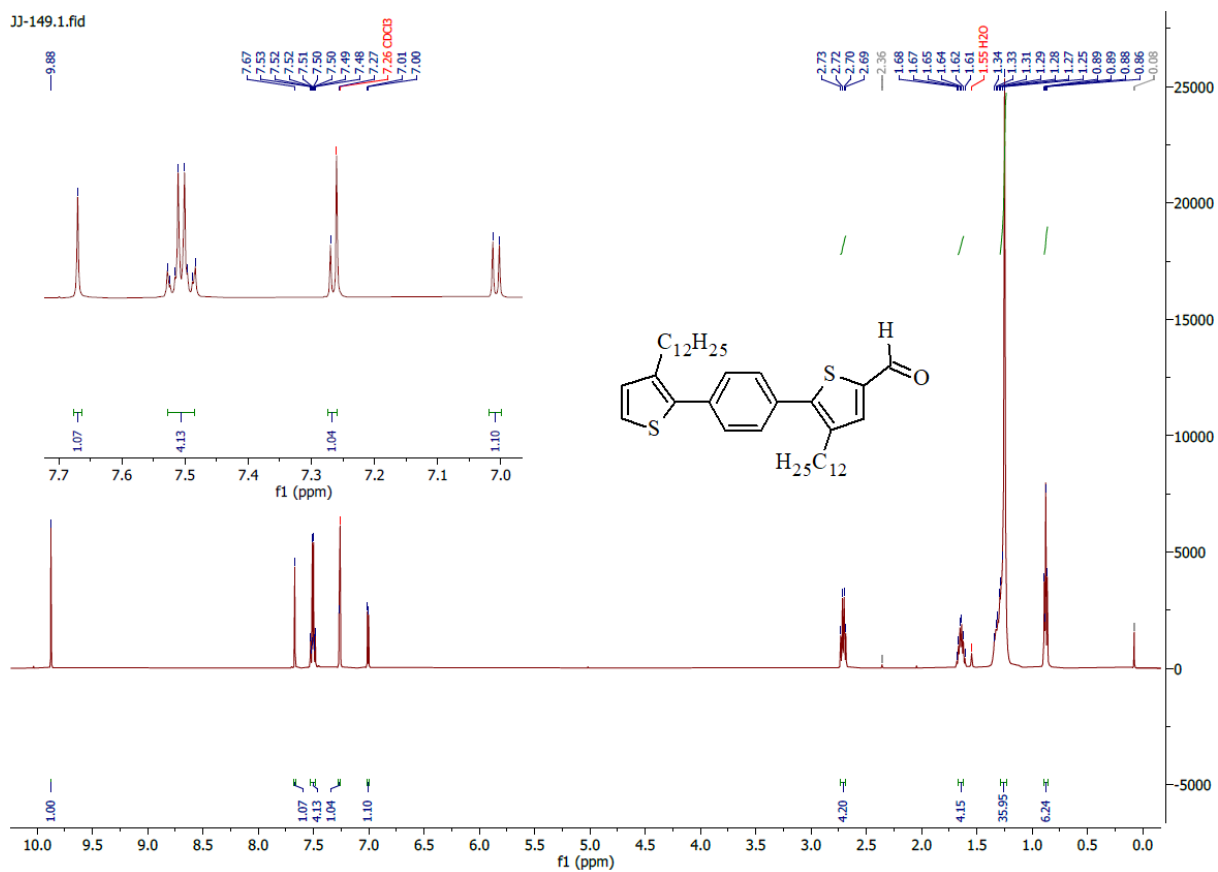
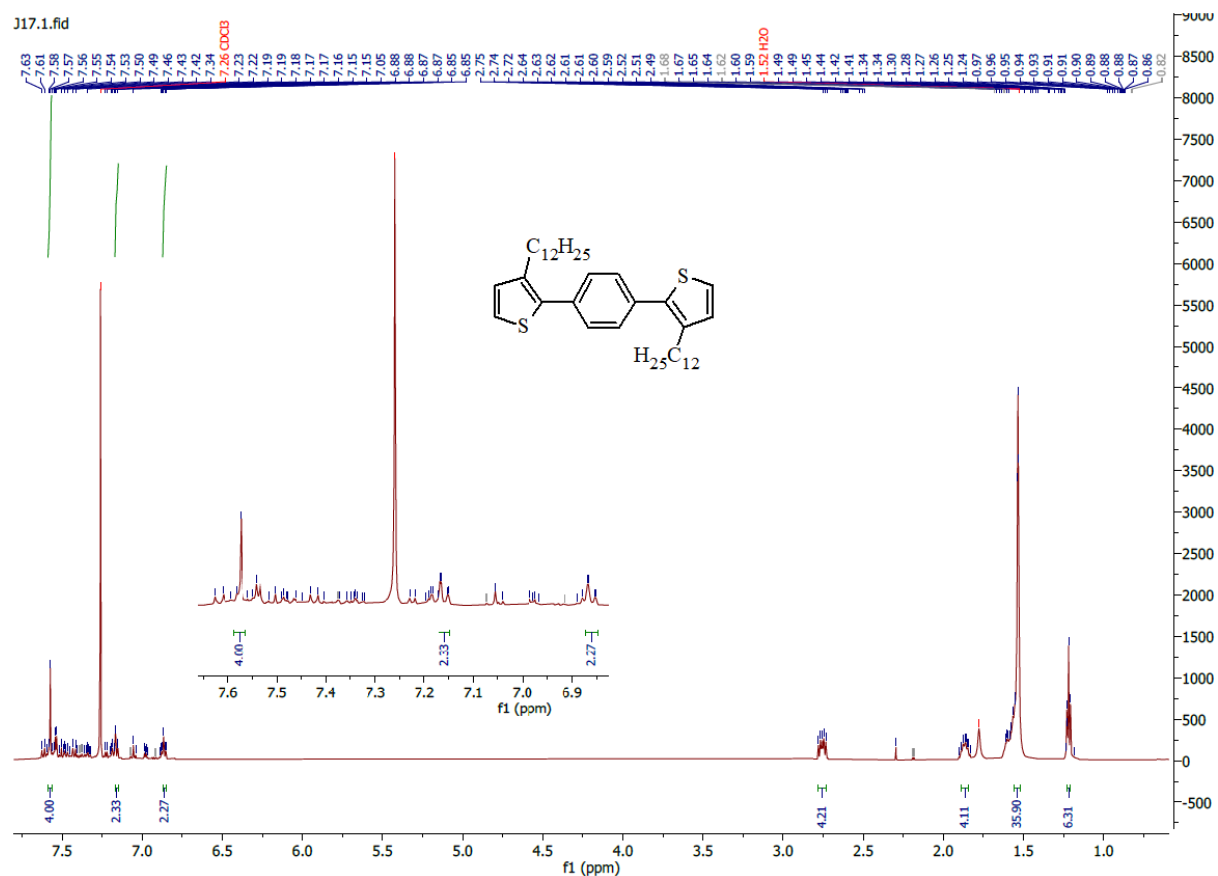


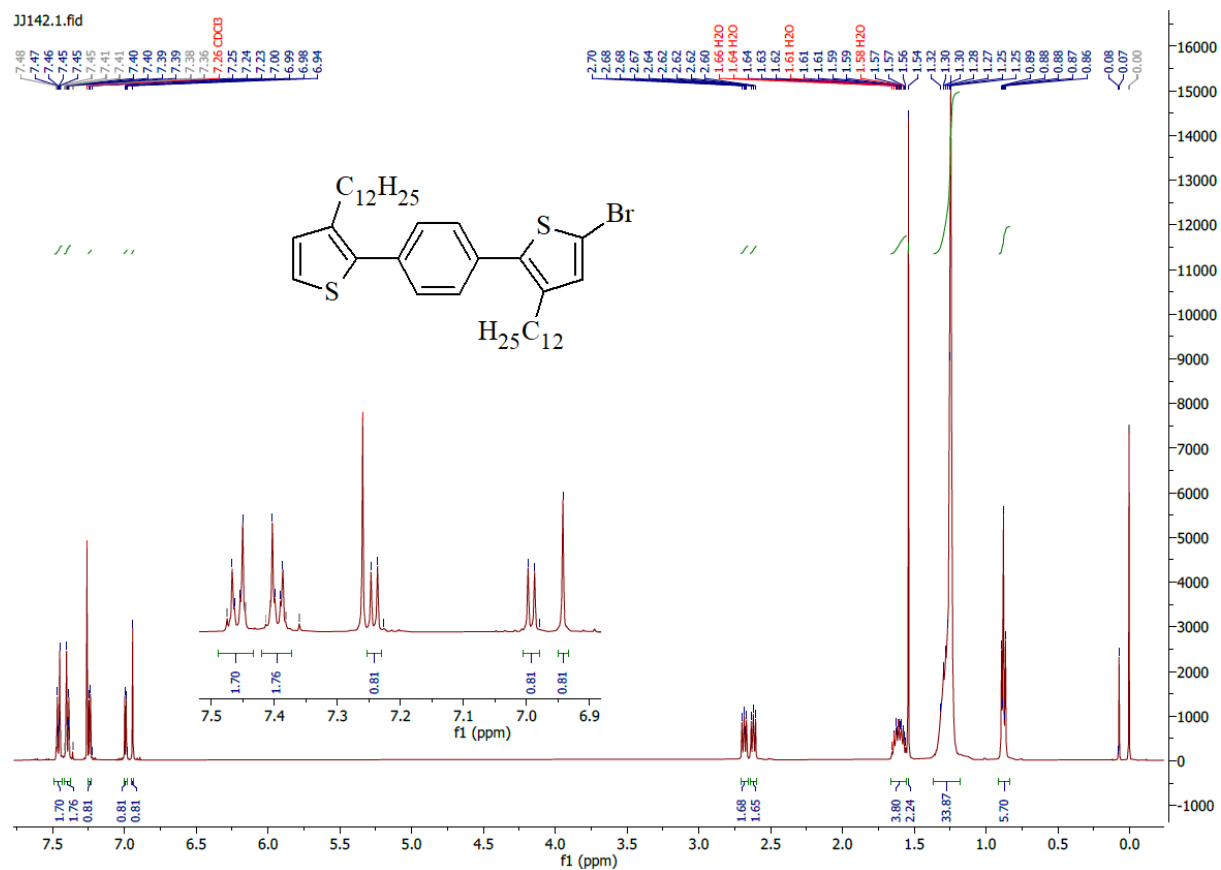
NL:
5.51E7
TIC MS
JJ.BDP.151
001.01.01

JJ.BDP.151001.01.01 #347-849 RT: 8.44-13.36 AV: 503 NL: 4.59E4
T: + c Full ms [50.00-700.00]

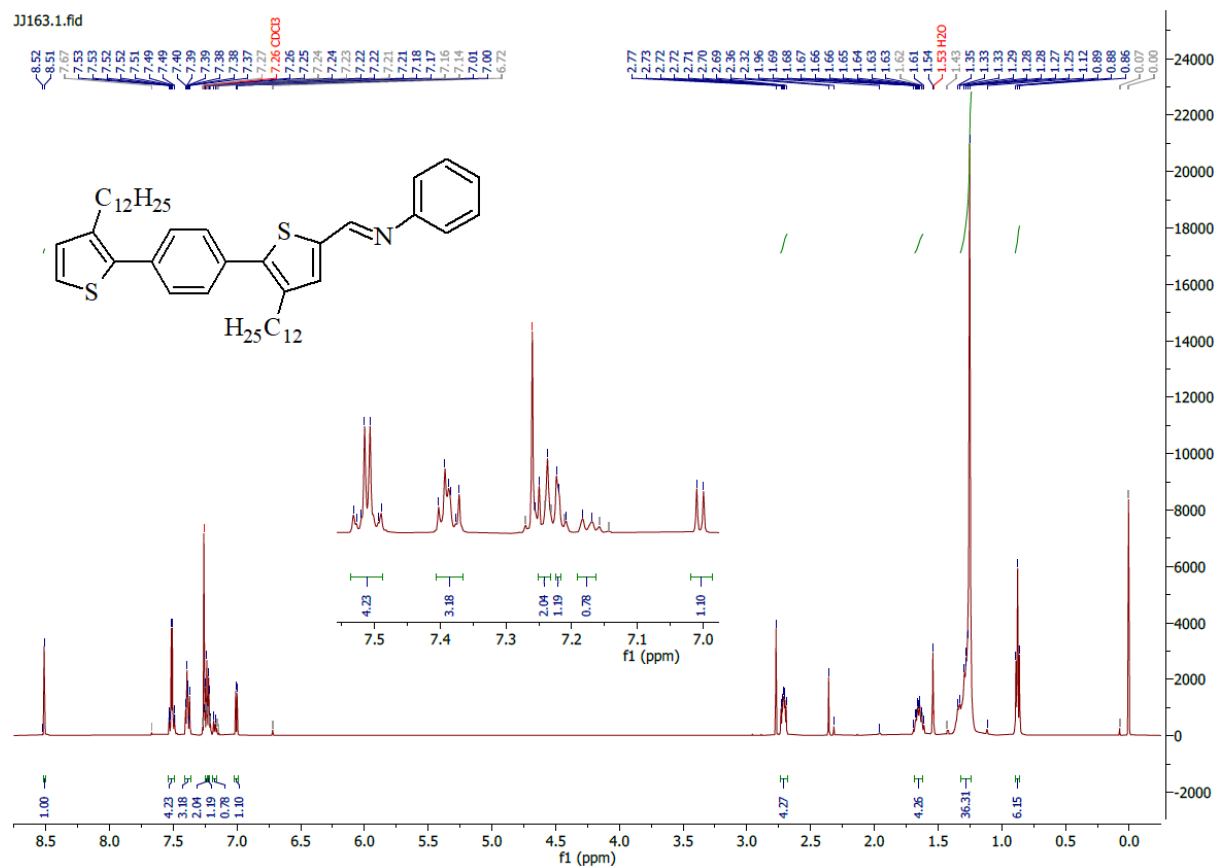


Obrázok 64: GC-MS analýza (experiment v kapitole 3.4.1.1), v čase RT = 9.46 min je látka s $m/z = 246.08$, čo odpovedá 3-adamantyletyltiofénu (teoretické $m/z = 246.41$) vzniknutom rozkladom látky **49**

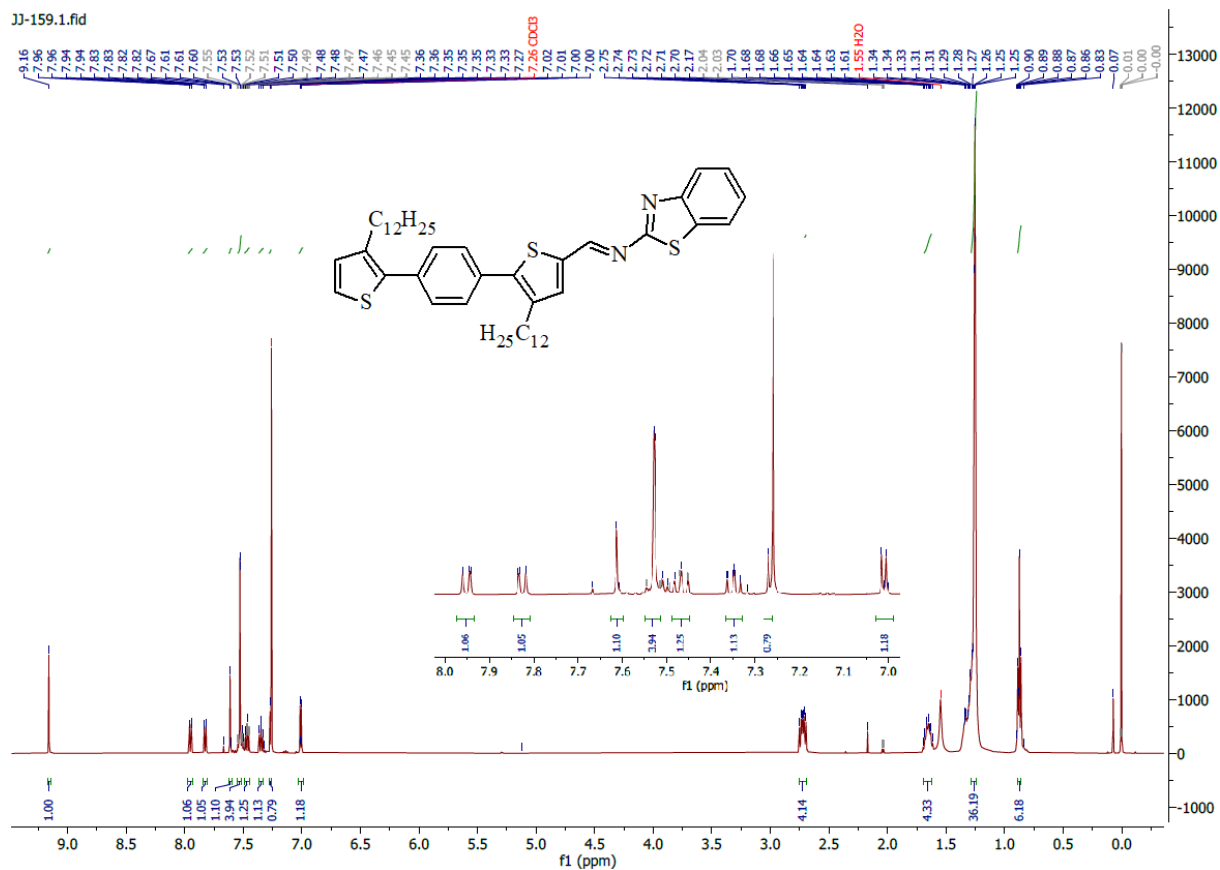




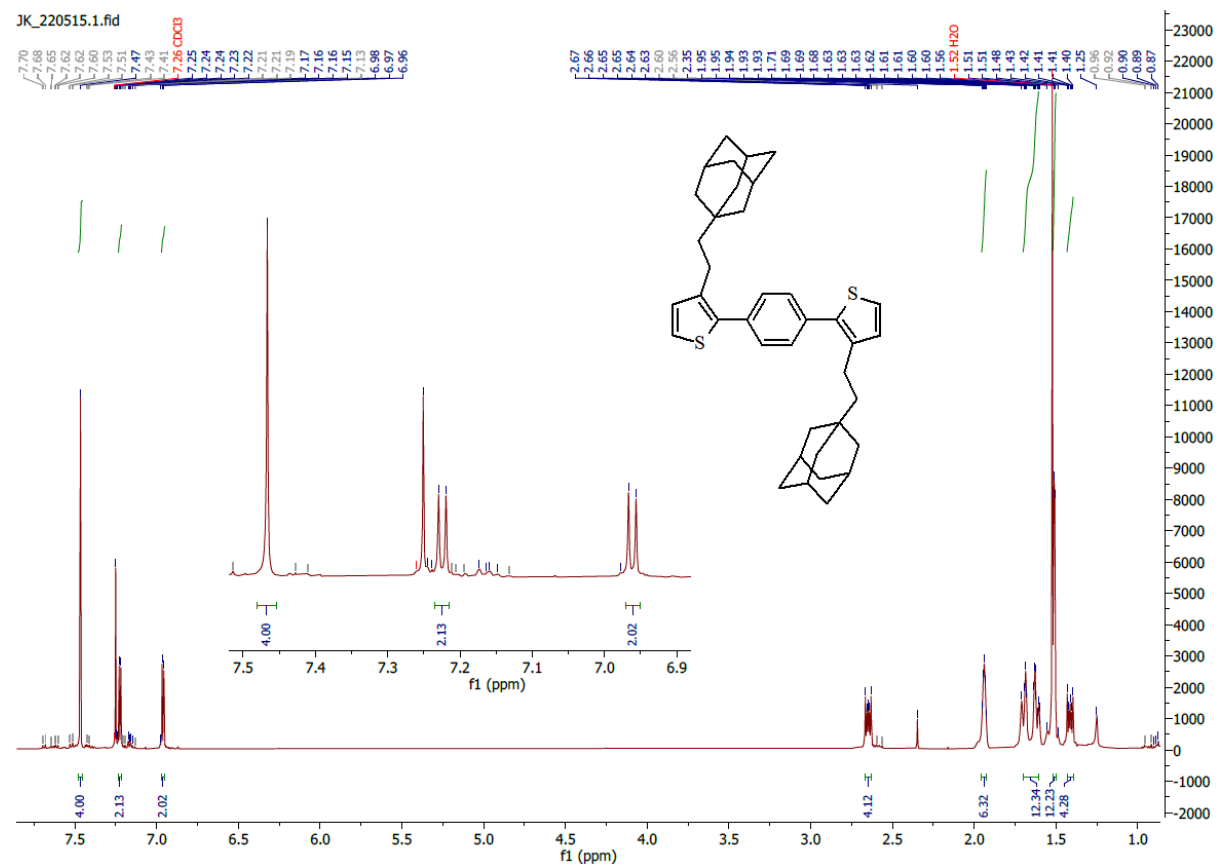
Obrázok 67: ^1H NMR spektrum derivátu 43



Obrázok 68: ^1H NMR spektrum derivátu 45



Obrázok 69: ^1H NMR spektrum derivátu 47



Obrázok 70: ^1H NMR spektrum derivátu 35

